ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

159. BAND, 6. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1932

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

M. Deželić, Die Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Phenylendiamine mit Guajacol. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 3. 32.)

N. Schoorl, Der Einfluss der Korngrösse von Stoffen auf deren Schmelztemperatur. (Eingegangen am 10. 4. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen. V. Darstellung, Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von alkylierten Ammoniumpikraten. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 4. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen. VI. Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von alkylierten Ammoniumjodiden und -perchloraten im Schmelzfluss. (Eingegangen am 10. 4. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen. VII. Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von Mischungen geschmolzener Pikrate. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 4. 32.)

Josef Fischer, Über die Lichtabsorption kristallin-flüssiger Substanzen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 32.)

G. Pesce, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 32.)

U. R. Evans und *C. W. Borgmann*, Korrosion unter und ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Erwiderung an E. LIEBREICH. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 32.)

Gerhard Schikorr, Über den Rostvorgang bei ungleichmässiger Belüftung. (Eingegangen am 23. 3. 32.)

Erik Liebreich, Erörterungen zur Theorie der Korrosion. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 32.)

Anton Kailan, Die Hydrolysegeschwindigkeit von Pyrophosphorsäure. (Eingegangen am 15. 4. 32.)

Wilhelm v. Meyeren, Eine einfache Methode zur Messung kleiner Dampfdrucke. Messung des Wasserdampfdruckes über Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 32.)

A. Smits, Allotropie bei Flüssigkeiten. II. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 32.)

A. Smits und *H. Gerding*, Allotropie bei Flüssigkeiten. III. (Nach Versuchen mit den Herren F. W. BROEKMAN und W. C. STAPPER.) (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 32.)

AM 4. APRIL 1932

VERLOR UNSERE WISSENSCHAFT

IHREN BEGRÜNDER

WILHELM OSTWALD

Da

Fa
Fli
Sch
ζ-I

da
dig
HO
Ta
sch
an
gle
ke
Po
lad

(u
ab
tia
Zw
die
Fl
ma

Z.

Das ζ-Potential bei anomaler Zähigkeit in der Doppelschicht.

Von

H. Reichardt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 32.)

Ansätze über den Zähigkeitskoeffizienten anomaler Flüssigkeiten. Der normale Fall des konstanten ζ-Potentials. Das veränderliche ζ-Potential als Folge einer Fliessfestigkeit in der Doppelschicht. Berechnung der Doppelschichtdicke und der Schichtstärke anomaler Zähigkeit. Grenzen für die Begriffsbestimmung des ζ-Potentials.

A. Einleitung.

Die Versuche von Ettisch und Zwanzig[1]) haben gezeigt, dass das ζ-Potential bei gewissen Grenzflächen von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Helmholtzschen Theorie elektrokinetischer Erscheinungen. Um die neue Tatsache erklären zu können, wurde vom Verfasser die Helmholtzsche Theorie durch die Annahme erweitert, dass die geladenen Teilchen an einer Grenzfläche wegen der dort herrschenden Kräfte nicht die gleiche Beweglichkeit besitzen, wie die Teilchen im Innern der Flüssigkeit[2]). Bei dieser Voraussetzung ist das elektrokinetisch wirksame Potential eine Funktion der relativen Beweglichkeit der Doppelschichtladungen (bezogen auf die Beweglichkeit normaler Flüssigkeit):

$$\zeta = \int_0^d \frac{\mu}{\mu'}\, d\varphi, \tag{1}$$

($\mu'(y)$ = Koeffizient der Grenzflächenzähigkeit als Funktion des Wandabstands y, $\mu'(\infty) = \mu$ = normaler Zähigkeitskoeffizient, $\varphi(y)$ = Potentialverlauf, d = Doppelschichtdicke). In dem von Ettisch und Zwanzig beobachteten Fall muss man nun weiterhin annehmen, dass die Grenzflächenzähigkeit von der Schubspannung der strömenden Flüssigkeit abhängt. Bekanntlich wird diese Erscheinung der „anomalen" Zähigkeit nicht selten bei Flüssigkeiten festgestellt, in denen

[1]) Ettisch u. Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 151. 1930. [2]) H. Reichardt, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 337. 1931.

besondere Kräfte wirksam sind. Jedenfalls gibt es keine andere bekannte Erscheinung, auf die man die Veränderlichkeit des ζ-Potentials zurückführen könnte.

Aus Messungen des ζ-Potentials kann man auf die Zähigkeitsverhältnisse in der Doppelschicht schliessen, wenn man die vermutete μ'-Funktion in die Grundgleichung (1) einführt und die daraus folgende ζ-Formel an den Messergebnissen prüft. In der vorliegenden Arbeit werden nun zwei einfache μ'-Ansätze in dieser Weise behandelt. Dabei stehen die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von KÖHLER[1]) im Mittelpunkt der Betrachtungen. Den Ausgangspunkt der Erörterungen bilden einige, bislang mit gutem Erfolg angewendete Ansätze über den Zähigkeitskoeffizienten von Flüssigkeiten.

B. Zähigkeitsansätze.

Nach NEWTON ist die Schubspannung der inneren Reibung dem Geschwindigkeitsanstieg proportional:

$$\tau_\mu = \mu \frac{du}{dy}. \tag{2}$$

Für homogene Flüssigkeiten von bestimmter Temperatur ist der Zähigkeitskoeffizient μ eine Konstante. Bei inhomogenen Flüssigkeiten (kolloidale Lösungen, Pasten und dergleichen) gelten kompliziertere Beziehungen für $\tau_\mu \left(\frac{du}{dy}\right)$, bzw. der formal nach Gleichung (2) definierte Zähigkeitskoeffizient ist von τ_μ abhängig. Es ist typisch für diese Flüssigkeiten mit „anomaler“ Zähigkeit, dass der Zähigkeitskoeffizient mit wachsender Schubspannung abnimmt. Dieses Verhalten wird von verschiedenen Autoren[2]) dadurch zum Ausdruck gebracht, dass sie die Schubspannung als Funktion von Potenzen des Geschwindigkeitsgradienten ansetzen. Z. B. schreibt DRYDEN:

$$\tau_\mu = \eta \left(\frac{du}{dy}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad n > 1. \tag{3}$$

Gewisse anomale Flüssigkeiten sind bei kleinen Schubkräften unbeweglich. Unterhalb der Fliessfestigkeit $\tau_\mu = f$ treten nur elastische Formänderungen auf. Für solche Flüssigkeiten setzen SCHWEDOFF, BINGHAM u. a.:

$$\tau_\mu = \mu \frac{du}{dy} + f \qquad \tau_\mu > f, \tag{4}$$

[1]) G. KÖHLER, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 113. 1931. [2]) Siehe die Literaturangaben in HATSCHEK, Die Viscosität der Flüssigkeiten, Dresden 1929. KRAEMER und WILLIAMSON, J. of Rheology **1**, 76. 1929.

wobei μ der NEWTONsche (konstante) Zähigkeitskoeffizient ist. Bislang scheint noch keine Flüssigkeit gefunden zu sein, für welche Gleichung (4) gilt, wenn f die Fliessfestigkeit bedeutet. Es gibt jedoch Flüssigkeiten, bei denen die Schubspannung bei grossem Geschwindigkeitsgradienten annähernd linear mit diesem ansteigt. Die Grösse f ist dann aber nicht identisch mit der Fliessfestigkeit, sondern diese ist kleiner als f.

Als Ansatz für die Zähigkeitsverhältnisse in Grenzflächenschichten lässt sich Gleichung (4) verwenden, wenn man unter f eine Funktion versteht, die den Einfluss der Grenzflächenkräfte berücksichtigt und, ebenso wie μ, noch von τ_μ bzw. von $\frac{du}{dy}$ abhängen kann:

$$f = f\left(y, \frac{du}{dy}\right) \qquad f_{y=\infty} = 0.$$

Bei Flüssigkeiten, die sich im Innern normal verhalten ($\mu = \text{const}$), lässt sich $\frac{\mu}{\mu'}$ bilden, und man erhält nach Gleichung (4):

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{\mu \frac{du}{dy}}{\tau_\mu} = 1 - \frac{f}{\tau_\mu}. \tag{5}$$

Die Gleichungen (4) bzw. (5) liegen den Betrachtungen des Abschn. C zugrunde.

C. Berechnung des ζ-Potentials.

1. Fall: $f = g(y)\frac{du}{dy}$.

In diesem Fall ist

$$\mu' = \mu + g(y) \qquad g(\infty) = 0, \tag{6}$$

also μ' eine reine Ortsfunktion. g berücksichtigt die Zähigkeitserhöhung durch die Grenzflächenkräfte. Aus $\tau_\mu > f$ folgt $\mu + g > g$, d. h. die Gültigkeit von (6) ist nicht durch Annahmen über g eingeschränkt. Für das ζ-Potential folgt nach (1):

$$\zeta = \varphi_d - \varphi_0 - \int_0^d \frac{g}{\mu + g}\, d\varphi. \tag{7}$$

Dieses ζ ist genau so unabhängig von physikalisch messbaren Daten (Druckgefälle, Stromstärke usw.), wie das HELMHOLTZ-FREUNDLICHsche $\zeta = \varphi_d - \varphi_0$. Die experimentelle Entscheidung darüber, ob für den normalen Fall des konstanten ζ statt $\varphi_d - \varphi_0$ der Ausdruck (7) gilt, ist möglicherweise durch chemische Versuche herbeizuführen (Beeinflussung von φ und g, Zusammenhang mit der Oberflächenspannung).

2. Fall: $f = f(y)$.

Physikalisch bedeutet $f = f(y)$ eine vom Wandabstand abhängige Fliessfestigkeit. Dass es Oberflächenschichten von dieser mechanischen Eigenart sehr wahrscheinlich gibt, zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den Folgerungen aus dem $f(y)$-Ansatz und den Messergebnissen von Köhler (loc. cit.).

Da die aufgeprägte Schubspannung jeden beliebigen Wert annehmen kann, f jedoch für jeden Wandabstand festliegt, so kann es Gebiete geben, in denen $\tau < f$ ist, Gebiete also, für welche Gleichung (5) ungültig ist. Es kann etwa die Flüssigkeit zwischen $y = 0$ und $y = y_1$ unbeweglich sein, und es kann sich ferner z. B. bei einer Elektrosmose die Flüssigkeit schon bei Wandabständen $y_2 < y < d$ wie ein starrer Körper bewegen (Fig. 1 und 2). Bei der Bildung von ζ nach Gleichung (1) sind die Gebiete $0 < y < y_1$ und $y_2 < y < d$[1]), in denen

$$\frac{\mu}{\mu'} = 0 = \frac{du}{dy}$$

ist, von der Integration auszuschliessen.

Es ist bemerkenswert, dass nur der Teil der Doppelschicht betrachtet zu werden braucht, in dem $\left|\frac{du}{dy}\right| > 0$ ist. Daraus darf aber nicht gefolgert werden, dass nur in diesem Gebiet ein Ladungstransport stattfindet. Berechnet man den Konvektionsstrom J_k bei der Ladungsdichte $q \sim \frac{d^2 \varphi}{dy^2}$, so erhält man:

$$J_k \sim -\int u\, d\left(\frac{d\varphi}{dy}\right) = -\left| u \frac{d\varphi}{dy} \right| + \int \frac{du}{dy}\, d\varphi .$$

Das Gebiet $y_2 < y < d$ führt demnach einen Strom $\left(u \frac{d\varphi}{dy}\right)_2$. Dafür fliesst aber im Abschnitt $y_1 < y < y_2$ ausser

$$J_k \sim \int_1^2 \frac{du}{dy}\, d\varphi \qquad (8)$$

noch ein zusätzlicher Strom $-\left(u \frac{d\varphi}{dy}\right)_2$, so dass nach aussen hin nur der durch die Beziehung (8) gekennzeichnete Strombetrag wirksam wird.

Die Schubspannung τ_u hält den äusseren Schubkräften das Gleichgewicht. Beim Strömungspotential wirkt das Druckgefälle als äussere Beanspruchung, wenn man von der elektrosmotischen Rückwirkung absieht:

$$\tau_u = \tau_p = \frac{r p}{2 l} \qquad (9)$$

[1]) Da φ kontinuierlich mit wachsendem y abklingt, ist die „Doppelschichtdicke d" je nach der erforderlichen Genauigkeit festzusetzen.

(p = Druckdifferenz an den Enden eines Rohres von der Länge l und dem Radius r). Bei der Elektrosmose werden die Kräfte auf die Flüssigkeitsteilchen der Doppelschicht im wesentlichen durch das elektrische Potentialgefälle verursacht, während die Kräfte des Druckgefälles zu vernachlässigen sind[1]):

$$\tau_\mu = \tau_e = \frac{DE}{4\pi l}\frac{d\varphi}{dy} \tag{10}$$

$\left(\frac{E}{l}\right.$ = Potentialgefälle, D = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit$\left.\right)$.

Berechnet man das ζ-Potential durch Integration der Gleichung (5) über das „flüssige" Gebiet, so erhält man für das Strömungspotential und für die Elektrosmose in Anbetracht der Gleichungen (9) und (10) verschiedene ζ-Ausdrücke:

$$\zeta_p = \varphi_d - \varphi_1 - \frac{2l}{rp}\int_1^d f(y)\,d\varphi \qquad \left|\frac{du}{dy}\right| > 0, \tag{11}$$

$$\zeta_e = \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{4\pi l}{DE}\int_1^2 f(y)\,dy \qquad \left|\frac{du}{dy}\right| > 0. \tag{12}$$

Da vorausgesetzt wurde, dass f eine reine Ortsfunktion ist, hängen die Integrale der Gleichungen (11) und (12) nur dadurch vom Strömungszustand ab, dass ihre Grenzen Funktionen der Schubspannungen sind. Aus Fig. 1 und 2 ist ersichtlich, wie die Grenzen der flüssigen Zone von τ_p bzw. τ_e abhängen[2]). Beim Strömungspotential ist $\tau_p(y)$ eine Gerade parallel zur y-Achse (Fig. 1). f möge von einem sehr hohen Wert an der Wand monoton abfallen. Dann schneiden sich die Kurven f und τ_p in einem Punkte mit der Ordinate y_1. Bei Werten $y > y_1$ liegt die Zone der beweglichen Ladungen. Ein Mass für die Wirksamkeit dieser Ladungen ist die schraffierte Fläche $F_1 = \int_1^d \frac{du}{dy}\frac{d\varphi}{dy}\,dy$, da der Strömungsstrom $\frac{1}{2}DrF_1$ beträgt.

[1]) Bei der grössten elektrosmotischen Drucksteigerung (also wenn keine Flüssigkeit mehr austritt) ist die Geschwindigkeitsverteilung in Wandnähe bei $\mu' = \mu$:

$$u(y) = \frac{DE\zeta}{4\pi\mu l}\left(\frac{\varphi}{\zeta} - \frac{4y}{r}\right).$$

Das erste Glied in der Klammer ist durch die elektrische Schubspannung bedingt, das zweite Glied rührt vom Druckgefälle her. Der Einfluss des Druckgefälles auf die Bewegung der Flüssigkeit in der Doppelschicht ist also von der Grössenordnung $\frac{d}{r}$ und daher im allgemeinen verschwindend gering. [2]) Die Funktionen f und φ wurden für beide Figuren gleich angenommen. Im übrigen sind die Figuren nicht im gleichen Massstab gezeichnet.

Unter der Voraussetzung, dass φ eine e-Funktion ist, die mit wachsendem y asymptotisch ihrem Endwert zustrebt, verläuft τ_e von einem Maximalwert an der Wand asymptotisch mit wachsendem y zu Null. Bei dem in Fig. 2 dargestellten Fall liefern die f-Kurve und

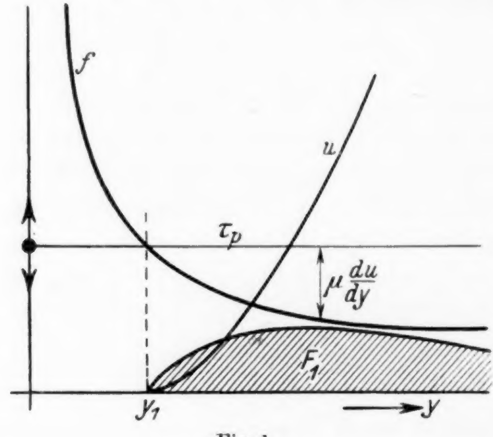


Fig. 1.

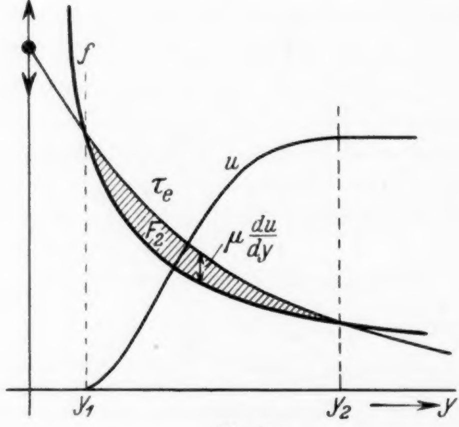


Fig. 2.

die τ_e-Kurve zwei Schnittpunkte. Zwischen den Ordinaten y_1 und y_2 dieser Schnittpunkte liegt die bewegliche Zone. Unterhalb eines gewissen Wertes τ_0 ist $\zeta_e = 0$. Die schraffierte Fläche hat den Inhalt

$$F_2 = \int_1^2 \mu \frac{d u}{d y} d y.$$

F_2 ist ein Mass für die Wirksamkeit der beweglichen Ladungen, da die sekundlich überführte Flüssigkeitsmenge $\frac{\pi r^2}{\mu} F_2$ beträgt.

Oberhalb eines gewissen Wertes τ_p^* ist $y_1 \sim 0$, und oberhalb eines Wertes τ_e^* ist $y_1 \sim 0$ und $y_2 \sim d$. Bei Werten $p > p^*$ bzw. $E > E^*$ sind also die Integrale der Gleichungen (11) und (12) von Strömungsdaten unabhängig. In diesem Falle kann man schreiben:

$$\zeta_p = (\varphi_d - \varphi_0)\left(1 - \frac{p^*}{p}\right) + \frac{p^*}{p}\zeta_p^*. \tag{11a}$$

$$\zeta_e = (\varphi_d - \varphi_0)\left(1 - \frac{E^*}{E}\right) + \frac{E^*}{E}\zeta_e^*. \tag{12a}$$

In (11a) können die Druckdifferenzen durch die entsprechenden Ausflussmengen Q ersetzt werden (Laminarströmung vorausgesetzt[1])) und in (12a) kann man an Stelle der Potentialdifferenzen die entsprechenden Ströme einführen. Vernachlässigt man noch in (12a) das Glied mit ζ^*, so erhält man den Potentialausdruck von Köhler:

$$\zeta_e = (\varphi_d - \varphi_0)\left(1 - \frac{J^*}{J}\right). \tag{12b}$$

Dieser berechnete die sekundliche Ausflussmenge für den Fall einer flächenförmigen Doppelschicht und unter der Annahme, dass an Stelle von Gleichung (2) die Gleichung (4) tritt (f = const[2])). In der Formel für die Volumengeschwindigkeit erscheint dann das ζ der Gleichung (12b). Es ist klar, dass in diesem Sonderfall, wo sowohl f = const als auch $\tau_e \sim \frac{d\varphi}{dy}$ = const ist, ζ^* verschwindet.

An Hand von Versuchen mit Essigsäure-Natriumacetat als Lösung[3]) und Palmitinsäure als Diaphragma konnte Köhler die Gültigkeit der Gleichung (12b) für nicht zu kleine ζ nachweisen. Es liess sich aber kein Schwellenwert der Stromstärke finden, bei dem keine Elektrosmose mehr stattfindet, sondern es wurde bei dem vermeintlichen Schwellenwert noch eine minimale Strömung beobachtet, die sehr schwer zu messen war. Durch die Versuche wird also bestätigt,

[1]) Gleichung (11) gilt selbstverständlich auch für die turbulente Strömung. Bei dieser Strömung ist aber $p \sim Q^{7/4}$. Bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten muss man unter $\frac{p}{l}$ das Druckgefälle der ausgebildeten Strömung verstehen.

[2]) Dadurch, dass $p = 0$ vorausgesetzt wird, und sich die überführte Flüssigkeit wie ein starrer Körper bewegt, spielt der Verlauf von f im Rohrinnern keine Rolle.

[3]) Zur Konservierung der Lösung dienten „einige Tropfen Toluol". Es liegt die Vermutung nahe, dass die Konzentration des kapillaraktiven Toluols in der Doppelschicht gar nicht so unbeträchtlich gewesen ist im Vergleich zur Konzentration der Lösung (Natriumacetat 0·005 norm., Essigsäure 0·05 bis 0·0006 norm.).

dass die Volumengeschwindigkeit Q nicht für den ganzen Geschwindigkeitsbereich linear mit J ansteigt, wie dies aus Gleichung (12b) folgen würde, sondern dass entsprechend der Gleichung (12a) und den vorherigen Betrachtungen, Q erst oberhalb des Wertes Q^* linear verläuft (Fig. 3, Kurve I):

$$Q = \frac{D s}{4 \pi \mu} [(\varphi_d - \varphi_0)(J - J^*) + J^* \zeta_e^*]. \tag{13}$$

Es kann aber auch vorkommen, dass sich Q asymptotisch einer Geraden nähert, also der Wert Q^* theoretisch ins Unendliche rückt (Kurve II) (siehe z. B. Gleichung [22]). Aus der Existenz eines

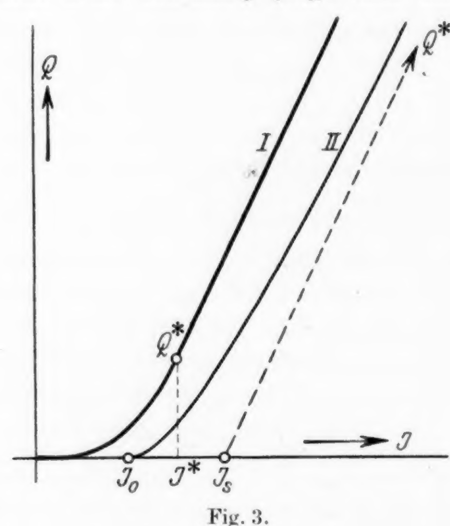


Fig. 3.

Schwellenwertes J_0 folgt, dass die Schichtdicke anomaler Zähigkeit grösser ist als die Doppelschichtdicke. Die Neigung des geradlinigen Teils der Q-Kurve ist ein Mass für den asymptotischen Wert des ζ-Potentials bei $J = \infty$:

$$\zeta_\infty = \varphi_d - \varphi_0 = \frac{4 \pi \mu}{D s} \frac{Q - Q^*}{J - J^*_\omega}. \tag{14}$$

Das Strömungspotential als Funktion des Druckes verläuft nach Art der Kurve I, Fig. 3 (siehe z. B. Gleichung [20]). Quantitativ besteht zwischen Strömungspotential und Elektrosmose der Unterschied, dass die τ_p normalerweise beträchtlich niedriger sind als die τ_e, und dass daher der nichtlineare Abschnitt der Potentialdruckkurve einen wesentlich grösseren Teil der gemessenen Funktion ausmacht, als dies bei der $Q(J)$-Kurve der Fall ist.

Abweichungen von den in diesem Abschnitt dargelegten Gesetzmässigkeiten sind darauf zurückzuführen, dass entweder $\varphi(y)$ oder $f(y)$ nicht monoton verläuft, oder dass f ausser von y noch von $\frac{du}{dy}$ abhängt.

Für ein bestimmtes Grenzflächensystem kann man aus Messungen des Strömungspotentials und der elektrosmotischen Strömungsgeschwindigkeit die Doppelschichtdicke und die Schichtdicke anomaler Zähigkeit ermitteln. Unter der Voraussetzung, dass

$$\varphi = \zeta_\infty (1 - e^{-\alpha y}), \tag{15}$$

$$f = f_0 e^{-\beta y}, \tag{16}$$

sind α und β Masse für diese Schichtdicken. Auch wenn φ und f keine e-Funktionen sind, geben die α- und β-Werte Anhaltspunkte für die betreffenden Schichtstärken.

ζ_∞ ist experimentell nach Gleichung (14) bestimmbar. f_0 ist die Ordinate des Schnittpunktes der f-Kurve mit der τ_p-Geraden für die Abszisse $y = 0$. Es ist also:

$$f_0 = \tau_p^* = \frac{r\,p^*}{2\,l}. \tag{17}$$

Somit kann auch f_0 experimentell ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass $\beta > \alpha$ ist, folgt aus Gleichung (12) für $\zeta > \zeta^*$ bei Verwendung von (17):

$$\beta = \frac{2\,\pi\,r\,p^*}{D\,(\zeta_\infty - \zeta_e)\,E} \qquad \zeta_e > \zeta_e^*. \tag{18}$$

Andererseits folgt aus (10) und (15):

$$\alpha = \frac{2\,\pi\,r\,p^*}{D\,\zeta_\infty\,E^*}. \tag{19}$$

Ist $\alpha > \beta$, so ist die Spannung, bei der $f_0 = \tau_0$ ist, nicht E^* sondern E_0:

$$\alpha = \frac{2\,\pi\,r\,p^*}{D\,\zeta_\infty\,E_0}. \tag{19a}$$

Unter Voraussetzung der Gleichungen (15) und (16) ergeben sich für die Funktionen $\zeta < \zeta^*$ folgende Formeln:

$$\zeta_p = \zeta_p^* \left(\frac{p}{p^*}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}}, \qquad \zeta_p^* = \frac{\beta}{\alpha + \beta}\,\zeta_\infty, \tag{20}$$

für $\beta > \alpha$:

$$\zeta_e = \zeta_e^* \left(\frac{J}{J^*}\right)^{\frac{\alpha}{\beta - \alpha}}, \qquad \zeta_e^* = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right)\zeta_\infty, \tag{21}$$

für $\alpha > \beta$:

$$\frac{\zeta_e}{\zeta_\infty} = 1 - \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{J_0}{J} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)\left(\frac{J_0}{J}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha - \beta}}. \tag{22}$$

Bei sehr grossem E ist die sekundliche Menge Q (prop. $E\zeta_e$):

$$Q \sim \left(E - \frac{\alpha}{\beta} E_0\right).$$

Nennt man den Schnittpunkt dieser Q-Asymptoten mit der E-Achse E_s, so ist

$$\beta = \alpha \frac{E_0}{E_s} = \frac{2\pi r p^*}{D \zeta_\infty E_s}. \tag{18a}$$

D. Schlussbetrachtungen.

Die in der vorliegenden Arbeit geführten Untersuchungen beziehen sich auf Flüssigkeiten, deren Zähigkeit ausschliesslich in Grenzflächenschichten anomal ist. Über das elektrokinetische Verhalten von Flüssigkeiten, die in ihrer ganzen Masse anomal zäh sind, ist folgendes zu sagen:

Die Schubbelastung einer Grenzfläche ist durch das Druckgefälle bestimmt. Bei vorgegebenen Zähigkeitsbedingungen in der Doppelschicht besteht daher ein ganz bestimmter Zusammenhang zwischen dem Druckgefälle und der Strömungsgeschwindigkeit der Doppelschichtladungen bzw. zwischen dem Druckgefälle und ζ_p. Diese Beziehungen sind gänzlich unabhängig von den Strömungsvorgängen im Rohrinnern (welche lediglich die Durchflussmenge bestimmen). Die Gleichung (11) gilt also auch dann, wenn sich die Gleichung (5) auf die gesamte Flüssigkeit bezieht ($f = \text{const}$[1]).

Ist $f = \text{const}$, so gilt ferner die Gleichung (12), falls es sich um eine Elektrosmose ohne Druckerzeugung handelt. Denn bei einer solchen Elektrosmose spielen die Zähigkeitsverhältnisse im Innern keine Rolle, da sich die überführte Flüssigkeit wie ein starrer Körper bewegt. Handelt es sich dagegen um die elektrosmotische Erzeugung eines Druckgefälles, so darf das ζ_e der Gleichung (12) nicht verwendet werden, da die Gleichung $p = \frac{2ED}{\pi r^2} \zeta_e$ (für $Q = 0$) nur für den Fall einer Poiseuilleschen Rückströmung gilt und die Rückströmung bei Gültigkeit von Gleichung (5) einem anderen Gesetz folgt.

Bei Flüssigkeiten, für welche die Gleichung (3) gilt, erhält man für das Strömungspotential und für die Elektrosmose Formeln, die von den bisherigen Formeln vollkommen abweichen. Die Definition des elektrokinetisch wirksamen Potentials hat den Sinn, dass die Form der bekannten elektrokinetischen Gleichungen erhalten bleibt, wie verschieden auch die Zähigkeitsverhältnisse in der Doppelschicht

---

[1]) Wegen $f = \text{const}$ vereinfacht sich natürlich Gleichung (12).

sein mögen. Der Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht geht eben definitionsgemäss nur in den Ausdruck für das ζ-Potential ein. In den Fällen, wo es nicht möglich ist, die bisherigen elektrokinetischen Formeln beizubehalten, verliert der Begriff des elektrokinetisch wirksamen Potentials seinen Sinn.

Zusammenfassung.

Unter der Voraussetzung einer Fliessfestigkeit in der Doppelschicht, welche (als Funktion der Wandkräfte) mit wachsender Wandentfernung monoton abklingt, wird das ζ-Potential, die Doppelschichtdicke und die Schichtstärke anomaler Zähigkeit berechnet. Der Anstieg der elektrosmotischen Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke wächst allmählich mit steigender Stromstärke und wird bei grösserer Stromstärke konstant. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Messungen von Köhler.

Göttingen, Februar 1932.

Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure als Oxydationsmittel. I.

Der Reaktionsmechanismus bei der Oxydation von Salzsäure.

Von

S. Seltzer.

(Eingegangen am 15. 3. 32.)

Es wird gezeigt, dass sich die Reaktion zwischen Salpetersäure und Salzsäure vollständig durch die Gleichung für die Reaktion des Königswassers darstellen lässt. Eine Reihe von Chloriden werden als Zusätze auf ihre Wirkung hin geprüft.

1. Einleitung.

In den letzten Jahren wurde die Salpetersäure, direkt oder indirekt, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Es seien hier nur die Arbeiten von Bancroft[1]), Dhar[2]), Abel[3]), Klemenc[4]) und ihren Mitarbeitern erwähnt, die sich mit der Bildung und dem Zerfall der HNO_3, dem Verhalten als Lösungsmittel von Metallen und der Wirkung als Oxydationsmittel befassen. Bezüglich des letzteren scheinen fast sämtliche Autoren eine unmittelbare Oxydationswirkung bei der Salpetersäure in Abrede zu stellen und sie ganz der zuerst sich bildenden salpetrigen Säure zuzuschreiben. Abgesehen aber davon, dass in diesem Falle die Bildung der salpetrigen Säure ziemlich ungeklärt ist, verursacht eben ihre Anwesenheit Komplikationen im Reaktionsverlauf, und manchmal ist die Wirkung ganz anderer Natur, als nach den oben erwähnten Theorien zu erwarten wäre. Als Beispiel möge die von Klemenc und Klima[5]) untersuchte Oxydation von SnF_2 dienen. Die bei den dort gewählten Bedingungen nur bei Zusatz von salpetriger Säure stattfindende Oxydation ist wohl auf die Bildung eines Zwischenprodukts[6]) zurückzuführen. Dieses Zwischenprodukt bildet sich aber nur am Anfang beim Zusammenbringen beider Säuren und zerfällt

[1]) W. D. Bancroft, J. physical Chem. **28**, 475, 973. 1924. L. H. Milligan und G. R. Gillette, J. physical Chem. **28**, 744. 1924. E. J. Joss, J. physical Chem. **30**, 1222. 1926. [2]) N. R. Dhar, J. physical Chem. **29**, 142. 1925. **30**, 1125. 1926. [3]) E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Ch. **132**, 62. 1928. **136**, 135, 430. 1928. E. Abel, H. Schmid u. J. Weiss, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 69. 1930. [4]) A. Klemenc und L. Klima, Z. anorg. Ch. **179**, 379. 1929. A. Klemenc und E. Hayek, Z. anorg. Ch. **186**, 181. 1930. [5]) Klemenc und Klima, loc. cit. [6]) Nach Klemenc und Klima allerdings auf eine Aktivierung durch die Reaktion $3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$, und zwar in beiden Richtungen ablaufend.

dann nach monomolekularer Gleichung, so dass es nur eine vorübergehende katalytische Erscheinung ist.

Dass Salpetersäure auch in Abwesenheit von salpetriger Säure oxydierend wirken kann, zeigt eine nur wenig beachtete Arbeit von ECKSTÄDT[1]) über die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff. Dass man auch ohne Zuhilfenahme von salpetriger Säure den Verlauf einer Oxydation mittels Salpetersäure darstellen kann, zeigt die vorliegende Arbeit[2]) über die Oxydation von Salzsäure. Ob man diese Ansicht verallgemeinern kann, sollen die weiteren im Gang schon befindlichen Arbeiten zeigen.

Was die Reaktion von Salpetersäure und Salzsäure betrifft, wurde sie schon öfter untersucht; ist sie doch beim Königswasser seit dem 8. Jahrhundert (GEBER) bekannt, und hat man sie doch eine Zeitlang in England zur fabrikmässigen Gewinnung von Chlor verwendet. Eine Zusammenstellung der darauf sich beziehenden Verfahren und Patente findet man in einer Arbeit von LUNGE und PELET[3]). Auch in den folgenden Jahrzehnten wurde die Reaktion von verschiedenen Seiten untersucht, so z. B. von J. BAUMANN[4]) und H. SINGER[5]), welche eine der meinigen ein wenig ähnliche Methode und Apparatur verwendet haben. Der letzte konnte bereits bei der Ausbeutebestimmung eine überraschend genaue Übereinstimmung der ermittelten und berechneten Werte feststellen.

Auch zur quantitativen Bestimmung von Nitraten wurde die Reaktion von DE KONINCK[6]) in die analytische Praxis eingeführt. Das von ihm vorgeschriebene Arbeiten in luftfreier Atmosphäre erwies sich schon bei BAUMANN und SINGER, bei einigermassen anders gestalteter Einrichtung, als überflüssig. Meine Versuche bestätigen das in noch höherem Masse.

2. Methodisches.

Das Reaktionsgemisch hatte bei meinen Versuchen folgende Zusammensetzung: 2 cm³ 2 norm. HNO_3, 14 cm³ konzentriertes HCl, 4 cm³ H_2O, insgesamt also 20 cm³. In solcher Lösung verläuft die Reaktion mit gut messbarer Geschwindigkeit schon bei 60°. Sie lässt

---

[1]) A. ECKSTÄDT, Z. anorg. Ch. **29**, 51. 1902. [2]) Aus der Reihe von mir jetzt vorgenommener vergleichender Versuche über das Verhalten verschiedener Oxydationsmittel. [3]) G. LUNGE und L. PELET, Z. angew. Ch. **8**, 3. 1895. [4]) J. BAUMANN, Ch. Ztg. **44**, 677. 1920. [5]) H. SINGER, Ch. Ztg. **45**, 8. 1921. [6]) DE KONINCK und NIHOUL, Z. angew. Ch. **3**, 477. 1890.

sich durch die von H. Goldschmidt[1]) für die Reaktion des Königswassers angegebene Gleichung:

$$3HCl + HNO_3 \rightleftarrows H_2O + NOCl + Cl_2$$

darstellen. Die Reaktion ist umkehrbar[2]), verschiebt sich aber bei Wegschaffen der beiden gasförmigen Produkte ($NOCl$ und Cl_2) ganz nach rechts. Das geschieht bei unserer Anordnung durch einen das Gemisch durchströmenden Stickstoffstrom von konstanter Strömungsgeschwindigkeit. Das Gasgemisch wird durch Schwefelsäure in der Weise getrennt, dass das Nitrosylchlorid mit der Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 + NOCl = NOHSO_4 + HCl$$

sich umsetzt. Das freie Chlor wird in einer KJ-Lösung absorbiert und mit Natriumthiosulfat bestimmt. Wie wir sehen, wird ein Drittel des Chlors (gebunden an NO) zurück in HCl verwandelt und nur zwei Drittel sind frei und gelangen zur Titration. Dadurch lässt sich der Reaktionsverlauf verfolgen. Da Salzsäure in grossem Überschuss zugegen ist, ist der für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Faktor die Abnahme der Salpetersäure; tatsächlich zeigen die Konstanten, berechnet nach der monomolekularen Reaktionsformel:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Übereinstimmung. Der gefundene hohe Temperaturkoeffizient ist auch für monomolekulare Reaktionen charakteristisch.

3. Apparatur und experimentelle Durchführung.

Als Reaktionsgefäss diente ein birnenförmiger Kolben von 75 cm³ Inhalt mit eingeschmolzenem Zu- und Ableitungsrohr. Der Kolben befindet sich in einem Thermostaten mit Temperaturregelung bis auf ±0·1° genau. Stickstoff wird aus einer Bombe mit Reduzierventil entnommen und durchströmt drei Flaschen, von welchen die erste ein Kupferdrahtnetz in Ammoniumcarbonatlösung enthält; dadurch wird der dem Stickstoff beigemengte Sauerstoff fast ganz zurückgehalten. Der dabei freiwerdende Ammoniak wird von den folgenden mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen absorbiert. Von da passiert das Gas die Kapillare eines Strömungsmessers von 0·7 mm Weite und erreicht dann das Zuleitungsrohr des Reaktionskolbens. Die sich hier bildenden $NOCl$ und Cl_2 werden fortgeführt (auch HCl

---

[1]) H. Goldschmidt, Lieb. Ann. **205**, 372. 1880. [2]) M. E. Briner, C. r. **162**, 387. 1916.

wird mitgerissen) und durch vier Waschflaschen geführt. Die ersten zwei, welche zum Zurückhalten des $NOCl$ dienen, sind mit 60% igem H_2SO_4 gefüllt, die beiden anderen enthalten destilliertes Wasser zur Absorption des mitgerissenen HCl. Über einen Dreiwegehahn erreicht dann das Chlor eine der beiden Serien Absorptionsflaschen. Jede Serie besteht aus einer gewöhnlichen Waschflasche, VOLHARDscher Vorlage und einer zweiten zur Kontrolle dienenden Waschflasche, welche je mit 70 cm³ $^1/_{200}$ norm. KJ-Lösung gefüllt sind. Im dritten Absorptionsgefäss waren nur Spuren von ausgeschiedenem Jod vorhanden. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung ($f = 1{\cdot}000$) titriert. Bei den Versuchen wurde folgender Arbeitsgang eingehalten. Der Kolben wird mit Salzsäure + Wasser bzw. Zusätze beschickt, in den Thermostaten gebracht und 15 Minuten zwecks Temperaturausgleich gewartet. Aus einem im selben Thermostaten befindlichen grösseren Reagensrohr werden 2 cm³ doppeltnormaler HNO_3 entnommen, in den Kolben gebracht und der Gasstrom angeschlossen. Der Beginn der Reaktion wird mit einer Stoppuhr festgelegt, und zwar der Augenblick, in dem der Gasstrom das erste Absorptionsgefäss erreicht hat. Durch Drehung des Dreiwegehahnes konnte dann zu beliebigen Zeiten die Ausbeute bestimmt und dadurch der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases soll weiter unten gezeigt werden. Die verschiedenen, bei dieser Arbeit angewandten Strömungsgeschwindigkeiten konnten jedesmal genau mittels des von mir selber geeichten Strömungsmessers reproduziert werden.

Eine kleine Schwierigkeit zeigte sich bald beim Beginn meiner Versuche, nämlich die infolge erhöhter Temperatur und Gasdurchströmung eintretende starke Verdampfung der Salzsäure, welche Anlass zu fallenden Konstanten gibt. Sie konnte aber bald fast ganz kompensiert werden durch Vorschalten eines mit HCl (derselben Konzentration wie im Reaktionskolben) gefüllten, im Thermostaten befindlichen Gefässes in der Weise, dass der Gasstrom bevor er den Reaktionskolben erreicht, das Gefäss durchströmt. Eine vierfache Menge, also 80 cm³ (56 cm³ konzentrierte HCl + 24 cm³ H_2O) haben sich als einigermassen ausreichend erwiesen. Dadurch wurde die Reaktion in normale Bahnen gelenkt.

4. Die erhaltenen Resultate und ihre Auswertung.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Zusammensetzung: 14 cm³ konzentrierte $HCl + 4$ cm³ H_2O $+ 2$ cm³ 2 norm. HNO_3. 80 cm³ Salzsäure (56 cm³ konzentrierte HCl $+ 24$ cm³ H_2O) vorgeschaltet. Temperatur 60°.

t in Min.	Strömungsgeschwindigkeit: 3 cm³ pro Sekunde: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	3 cm³ pro Sekunde: $K \cdot 10^{+5}$	3 cm³ pro Sekunde: Mittelwert	5 cm³ pro Sekunde: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	5 cm³ pro Sekunde: $K \cdot 10^{+5}$	5 cm³ pro Sekunde: Mittelwert	8 cm³ pro Sekunde: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	8 cm³ pro Sekunde: $K \cdot 10^{+5}$	8 cm³ pro Sekunde: Mittelwert
10	0·34	19		1·45	79		1·76	97	
20	1·54	42		3·55	99		3·87	108	
30	2·84	52	50	5·45	102	99	5·84	109	105
40	3·99	56		7·10	101		7·54	107	
50	—	—		8·50	98		9·04	104	
60	—	—		9·74	94		10·37	100	

Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten sind die Messungen schon deshalb ungenau, weil die Reaktionsprodukte nicht genügend rasch entfernt werden, daher die kleineren Konstanten. Mit Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit wird die Reaktion in normale Bahnen gelenkt und erweist sich bald von ersterer fast ganz unabhängig. Es wurde deshalb bei weiteren Versuchen die grösste Strömungsgeschwindigkeit gewählt.

Die oben angedeutete störende Wirkung der Verdampfung der Salzsäure wie auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration derselben, zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Strömungsgeschwindigkeit 8 cm³ pro Sekunde. 20 cm³ Lösung. Temperatur 60°.

t in Min.	Davon HCl 13 cm³ ohne Vorschaltung: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert	Davon HCl 13 cm³ 80 cm³ vorgeschaltet: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert	Davon HCl 14 cm³ ohne Vorschaltung: cm³ ¹/₁₀ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert
10	0·94	51		1·17	64		1·63	89	
20	2·18	60		2·72	75		3·13	87	
30	3·10	57	57	4·15	77	77	4·35	81	78
40	3·88	54		5·52	78		5·40	76	
50	—	—		—	—		6·29	71	
60	—	—		—	—		7·12	67	

Wie ersichtlich, ist die Reaktion auf grössere Änderungen der Salzsäuremenge empfindlich, was bei der Verdampfung (welche während 40 Minuten mehr als 1 cm³ beträgt) in den fallenden Konstanten sich zeigt. Es wurden deshalb 80 cm³ Salzsäure vorgeschaltet, was für die ersten 40 Minuten ausreicht; soll aber der Reaktionsverlauf noch weiter verfolgt werden, dann muss die Menge derselben vergrössert werden.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der jeweils gewählten Anfangskonzentration an Salpetersäure zeigt uns Tabelle 3.

Tabelle 3. Strömungsgeschwindigkeit 8 cm³ pro Sekunde. 20 cm³ Lösung. Temperatur 60°.

t in Min.	Davon HNO_3 2 cm³ (2 norm.) cm³ $^1/_{10}$ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert	Davon HNO_3 4 cm³ (2 norm.) cm³ $^1/_{10}$ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert	$\frac{K}{K}$
10				3·68	101		
20				7·22	100		
30	Siehe S. 432 Tabelle 1		105	10·68	100	100	1·05
40				13·71	97		
50							
60							

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der anfangs gewählten Salpetersäuremenge direkt proportional.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4. Zusammensetzung: 14 cm³ konzentrierte HCl + 4 cm³ H_2O + 2 cm³ 2 norm. HNO_3. 80 cm³ Säure vorgeschaltet.

t in Min.	Bei 50° cm³ $^1/_{10}$ norm. Cl_2	Bei 50° $K \cdot 10^{+5}$	Bei 50° Mittelwert	Bei 60° Mittelwert	Bei 60° $\frac{K_{60°}}{K_{50°}}$	Bei 70° cm³ $^1/_{10}$ norm. Cl_2	Bei 70° $K \cdot 10^{+5}$	Bei 70° Mittelwert	$\frac{K_{70°}}{K_{60°}}$
10	0·60	33				4·65	260		
20	1·53	42	44	105	2·4	9·15	264	261	2·5
30	2·42	45				13·15	260		
40	3·30	46				16·55	251		

Der hohe Temperaturkoeffizient ist für Reaktionen niederer Ordnung charakteristisch und kann auch als Beweis für die Einfachheit des Mechanismus dieser Reaktion dienen.

Um eine eventuelle Wirkung, durch die Natur des Gases bedingt, zu eliminieren, wurden Versuche auch mit reiner luftfreier Kohlensäure (in einem Kipp hergestellt), komprimierter Luft und Bombensauerstoff ausgeführt. Die Resultate waren in jeder Beziehung übereinstimmend.

5. Wirkung von Zusätzen.

Folgende Chloride wurden auf ihre Wirkung hin geprüft: $TlCl$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $HgCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $AuCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, indem die 4 cm³ H_2O des Reaktionsgemisches durch je 4 cm³ einer $^1/_{10}$ norm. Lösung dieser Salze der Reihe nach ersetzt wurden[1]). Es konnte aber in keinem Falle eine merkliche Wirkung festgestellt werden. Im Vergleich zu der von Bobtelsky[2]) und mir untersuchten Oxydation mittels K_2CrO_4 ist hier das Ausbleiben der dort stark katalytisch wirkenden $Mn^{\cdot\cdot}$ -und $Pb^{\cdot\cdot}$-Zusätze auffallend. Der stärkste aller dort wirkenden Katalysatoren, nämlich das $Ag^{\cdot}$, wurde auch hier geprüft, indem 4 cm³ einer $^1/_{20}$ norm. Ag_2SO_4-Lösung verwendet wurden. Die katalytisch beschleunigende Wirkung ist auch hier recht wahrnehmbar, wie aus folgender Tabelle 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5. Strömungsgeschwindigkeit 8 cm³ pro Sekunde. 20 cm³ Lösung. Temperatur 60°.

t in Min.	Davon 4 cm³ Ag_2SO_4 ($^1/_{20}$ norm.)			Davon 4 cm³ H_2O		$\frac{K_{Ag}}{K_{H_2O}}$
	cm³ $^1/_{10}$ norm. Cl_2	$K \cdot 10^{+5}$	Mittelwert		Mittelwert	
10	3·28	182				
20	7·02	199	206	S. Tabelle 1	105	1·96
30	10·67	207				
40	14·23	213				

Die Wirkung ist jedenfalls schwächer als beim K_2CrO_4. Eine Erklärung dieser offenbar eine gewisse Gesetzmässigkeit aufweisenden Erscheinungen muss späteren Zeitpunkten überlassen werden.

---

[1]) Grössere Konzentrationen anzuwenden wurde vermieden, indem dann andere Erscheinungen, in erster Reihe die der Dehydratation sich stark geltend machen.

[2]) Bobtelsky und Seltzer, Z. anorg. Ch. **189**, 196. 1930.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass das Ersetzen der Salpetersäure durch Nitrate (es wurden ausprobiert: NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$) keine merkliche Änderung hervorruft.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Reaktionsmechanismus zwischen HNO_3 und HCl, bei grossem Überschuss des letzteren, nach der Menge des freiwerdenden Cl_2 untersucht. Trotz der fast von allen Seiten geäusserten Ansicht, die Oxydationswirkung der Salpetersäure verlaufe über salpetrige Säure, die der eigentliche Oxydator sein soll, lässt sich im vorliegenden Falle der Reaktionsmechanismus ohne Verwendung dieses Umweges durch die Gleichung für Königswasser:

$$3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

darstellen. Reaktionskinetisch ergibt sich eine solche erster Ordnung mit einem Temperaturkoeffizienten von 2·45.

2. Die Reaktion ist bei unseren Bedingungen gegen Sauerstoff unempfindlich und verläuft ganz mit derselben Geschwindigkeit in Stickstoff-, Kohlensäure-, Luft- und Sauerstoffatmosphäre.

3. Eine Reihe von Chloriden wurden auf ihre Wirkung hin untersucht. In $^1/_{50}$ norm. Konzentration anwesend (Endkonzentration!) üben sie noch keinen merklichen Einfluss aus.

4. Das bei vielen Oxydationsprozessen katalytisch wirkende $Ag^{\cdot}$ übt auch hier, in Sulfatform verwendet ($^1/_{100}$ norm. Endkonzentration), eine merkliche Wirkung aus, indem die Reaktionsgeschwindigkeit z. B. bei 60° auf das Doppelte steigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. ZOCHER, Vorstand des Physikalisch-chemischen Instituts der deutschen technischen Hochschule in Prag, für die gütige Bereitstellung sämtlicher zur Ausführung dieser Arbeit notwendig gewesener Apparate und Präparate, wie auch für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Prag, Institut f. physikal. Chemie und Elektrochemie der deutschen technischen Hochschule.

Der Einfluss der Sauerstoffbeladung auf die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle.

Von

O. Bretschneider.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 32.)

Versuche über die Adsorption von *HCl* an gasfreier, an entgaster nachträglich belüfteter und an belüfteter aktivierter Kohle werden beschrieben und Schlüsse über den Mechanismus der Säureadsorption aus ihnen gezogen.

Von den vielen neueren Arbeiten, welche dem Zusammenhang zwischen der Gasbeladung aktivierter Kohlen und ihrem Adsorptionsvermögen für Elektrolyte gewidmet sind, stammen die wichtigsten und in der Literatur wiederholt besprochenen[1]) von FRUMKIN[2]) und von SCHILOW[3]). Nach FRUMKIN ist die Adsorption von Salzsäure an gasfreier, an belüfteter, d. h. mit O_2 beladener und an erst entgaster, dann wieder belüfteter Kohle verschieden. Er fand, dass sauerstofffreie Aktivkohle aus 0·01 norm. Salzsäure nicht adsorbiert. SCHILOW fand das Gegenteil. Bei einer Untersuchung über die Adsorption von Bernsteinsäure an entgaster und an nicht entgaster A-Kohle habe ich festgestellt, dass die Entgasungstemperatur von etwa 1000° sorgfältig konstant gehalten werden muss, wenn das Ergebnis der Versuche vergleichbar sein soll. Dieser Beobachtung bin ich auf Veranlassung von Herrn Prof. RUFF nachgegangen und habe auch meinerseits die Adsorption von Salzsäure an gasfreier, belüfteter und entgaster nachträglich belüfteter Kohle ermittelt, und zwar in einer Versuchsanordnung, welche einwandsfrei die Konstanz der Entgasungstemperatur bei allen Versuchen gewährleistete.

---

[1]) KRUYT und DE KADT, Kollch. Beih. **32**, 249. 1931. MUKHERJEE, Koll. Z. **57**, 302. 1931. [2]) FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141, 158. 1929. **147**, 125. 1930. **150**, 421. 1930. **155**, 77. 1931. Koll. Z. **51**, 123. 1930. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1816. 1927. [3]) SCHILOW, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 41. 1929. **148**, 233. 1930. **149**, 211. 1930. **150**, 31. 1930. **155**, 109. 1931.

Versuchsanordnung.

1. Die Herstellung luftfreier Lösungen (Fig. 1).

Aus dem Kölbchen *K* und der angeschmolzenen Ampulle *B*, in welchen sich die Versuchslösung befand, wurden unter vermindertem Druck etwa 100 g Wasser verdampft, sodann der Hahn *H* geschlossen und während die Wasserstrahlpumpe noch arbeitete, an der Stelle *C* abgeschmolzen. Nach vollständigem Abkühlen wurde dieser Apparat so geneigt, dass die darin befindliche Lösung sich gut durchmischte. Dann wurde die Ampulle *A* durch abermaliges Neigen gefüllt und ander Stelle *B* abgeschmolzen. Die in *K* zurückbleibende Lösung diente zur Ermittlung des Gehalts der Ausgangslösung.

Fig. 1.

2. Die Entgasung der aktivierten Kohle (Fig. 2).

Die für den Versuch abgewogene Menge einer bei 900° C aktivierten Erlenholzkohle wurde in den aus Quarzglas bestehenden Rohren *R* im Hochvakuum 24 Stunden lang auf 1020° C erhitzt. Der dazu dienende elektrische Ofen *O* war so konstruiert, dass eine in der Nähe der Heizwicklung befindliche Spirale aus Platindraht als Widerstand in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung verwendet wurde. Bei Änderung der Ofentemperatur änderte sich gleichzeitig der elektrische Widerstand der Platinspirale und rief in dem mit Kontakten ausgestatteten Galvanometer der Brückenschaltung einen Ausschlag hervor, welcher ein Zu- bzw. Abschalten des Heizstromes bewirkte. Mit dieser Anordnung konnte im Ofen eine Temperaturkonstanz von $\pm 3°$ C bei 1020° bequem erreicht werden. Die Gasfalle *F* wurde während des Ausglühens mit flüssiger Luft gekühlt. Nach dem Ausglühen und Abkühlen wurde der Behälter *B*, in welchem sich die luftfreie Lösung in der Ampulle *A* befand, an der Stelle *C* abgeschmolzen. Durch Schütteln wurde dann die Ampulle *A* zertrümmert, so dass die luftfreie Lösung zur Kohle gelangen konnte. Zu der in dem anderen Rohr *R* befindlichen Kohle wurde nach dem Ausglühen und Abkühlen wieder Luft zugelassen und an derselben die Adsorption

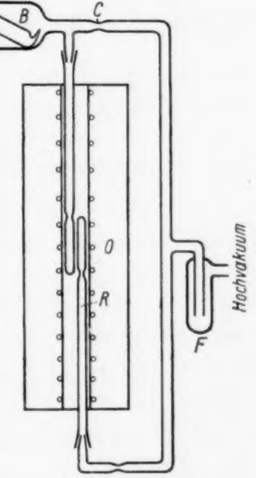


Fig. 2.

gemessen. Die Quarzrohre *R* wurden an den Einfallstellen abgeschmolzen, 24 Stunden lang bei 25° geschüttelt, dann die Kohle abzentrifugiert und die Endkonzentration der Lösung bestimmt.

Versuchsergebnis.

A. Adsorption von Bernsteinsäure.

Der Gehalt der Lösungen wurde interferometrisch bestimmt.

Angewandte Menge trockene Kohle in g	Angewandte Menge Lösung in cm³	Molarität der Ausgangslösung	Molarität der Endlösung	Ads. Millimole Bernsteinsäure pro 1 g trockene Kohle
Entgaste Kohle:				
0·0512	5·319	0·28092	0·26502	1·6523
Nachträglich belüftete Kohle:				
0·0512	4·970	0·28092	0·26487	1·5585

B. Adsorption von Salzsäure.

Der Säuregehalt wurde durch Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Neutralrot ($p_H = 6·8$ bis 8) bestimmt. Angewandte Menge trockene Kohle 0·3333 g.

Angewandte Menge Lösung in cm³	Molarität der Ausgangslösung	Molarität der Endlösung	Ads. Millimole *HCl* pro 1 g trockene Kohle
Entgaste Kohle:			
4·238	0·01203	0·00565	0·0811
3·832	0·01455	0·00727	0·0837
4·861	0·11134	0·10071	0·1550
4·118	0·42074	0·40060	0·2488
3·646	0·85715	0·81911	0·4161
Nachträglich belüftete Kohle:			
5·253	0·01455	0·00364	0·1719
7·945	0·14267	0·12924	0·3201
4·966	0·42074	0·39389	0·4000
Ausgangskohle:			
3·274	0·01455	0·00224	0·1209
5·617	0·11134	0·09456	0·2828
3·725	0·42074	0·38270	0·4251
4·294	0·85715	0·81128	0·5909

Die Sauerstoffbeladung verringert also das Adsorptionsvermögen der Kohle gegenüber dem Nichtelektrolyten Bernsteinsäure ein wenig und erhöht es gegenüber dem starken Elektrolyten Chlorwasserstoff. Die Erhöhung ist im letzteren Falle im untersuchten Konzentrationsgebiet praktisch konstant. Im Gegensatz zu FRUMKINS[1]) Mitteilung zeigt sich also erstens, dass Salzsäure von gasfreier A-Kohle aus 0·01 norm. Lösungen adsorbiert wird, wie es auch SCHILOW festgestellt hat, zweitens, dass ein Unterschied zwischen der Adsorption an entgaster, nachträglich belüfteter und an der Ausgangskohle nicht besteht, drittens, dass die Adsorptionsisothermen von HCl an gasfreier und an gashaltiger A-Kohle bei nicht allzu kleinen Endkonzentrationen

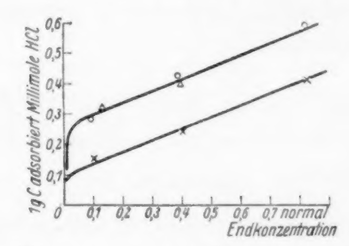


Fig. 3. Adsorption von HCl an × = gasfreie Kohle, △ = Ausgangskohle, ○ = nachträglich belüfteter Kohle.

innerhalb der Fehlergrenzen parallel verlaufen bzw., dass die Mehradsorption von HCl innerhalb der Fehlergrenzen konzentrationsunabhängig ist, also nicht auf einen Adsorptionsvorgang zurückgeführt werden kann. Vielmehr lässt der parallele Verlauf der Adsorptionsisothermen keinen Zweifel darüber bestehen, dass die Adsorption an sauerstoffbeladener A-Kohle formal ebenso wie an sauerstofffreier verläuft, und es spricht die Konstanz des Unterschieds der adsorbierten HCl-Mengen an sauerstoffhaltiger und gasfreier A-Kohle dafür, dass durch die Sauerstoffbeladung in der Kohle ein Stoff gebildet wird, welcher zwar eine dem Unterschied entsprechende Menge Salzsäure, nicht aber Bernsteinsäure bindet. Die in der Asche (1·10 %) enthaltenen Erdalkalioxyde oder Kieselsäure können unmöglich durch die Gegenwart von Sauerstoff eine Erhöhung des Adsorptionsvermögens für Salzsäure bedingen. Denkbar wäre, dass in der Kohle vorhandenes Eisenoxyd bei der Behandlung im Hochvakuum bei 1020° zu Eisen reduziert würde, und als solches keine Salzsäure verbrauchte. Durch den Sauer-

[1]) FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930.

stoff der Luft könnte das Eisen wieder in ein Oxyd verwandelt werden, und dadurch würde die Kohle befähigt sein, Salzsäure durch Neutralisation zu binden. Der von mir gefundene Eisengehalt der Kohle (0·13%) ist aber zu klein; zur Neutralisation der etwa 0·15 Millimol *HCl*, um welche die Adsorptionskurven auseinanderliegen, wären 0·28% Eisen nötig. So ist es entsprechend SCHILOWS[1]) Ausführungen auch für mich am wahrscheinlichsten, dass an der Kohleoberfläche ein Oxyd gebildet wird, welches die konzentrationsunabhängige Bindung von Salzsäure veranlasst, die bei entgaster A-Kohle wegfällt.

Die Behandlung der gasbeladenen Kohle als einer Gaselektrode durch FRUMKIN führt zu keinem besseren Verständnis des Versuchsergebnisses und wird auch durch die Erfahrungen an platinhaltiger Kohle nicht gerechtfertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. H. RUFF, danke ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und das entgegengebrachte Interesse.

[1]) SCHILOW, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 233. 1930. **149**, 211. 1930.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Studien über Elektrolytgemische. I.

Kryoskopie von Elektrolytgemischen.

Von

Wl. Sementschenko und E. Sawada.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 32.)

Es wird die Gefrierpunktserniedrigung der Gemische $NaCl + NH_4Cl$, $NaCl_4 + (NH_4)Al(SO_4)_2$, $NaCl + HCl$, $NaCl + HCl_4 + NH_4Cl$ in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten gemessen. Ausser $NaCl + NH_4Cl$ zeigen die Gemische Abweichungen von der Additivität. Die Hückelsche Theorie für konzentrierte Lösungen wird für den osmotischen und Aktivitätskoeffizienten bestätigt.

1. Einleitung.

Das enorme experimentelle Material über die Eigenschaften der Elektrolytlösungen betrifft hauptsächlich die Lösungen einzelner Elektrolyte. Die Eigenschaften der Gemische, sogar der zweifachen, sind viel weniger untersucht, obgleich ihr Studium sowohl theoretisch als auch praktisch von grossem Interesse ist. Vom theoretischen Standpunkt aus kann das Studium der Gemische zur Aufklärung der Frage über den Einfluss der individuellen Eigenschaften der Ionen auf die Eigenschaften des Gemisches beitragen. Diese individuellen Eigenschaften werden durch jene abstossenden Kräfte sekundärer Ordnung bestimmt, die von den Elektronenhüllen der Ionen ausgehen und deren Natur durch die Wellenmechanik[1]) aufgeklärt wurde. Die gegenwärtige Theorie der Lösungen versucht sie in ihren Formeln mit Hilfe einer Konstante von der Ordnung des Radius eines Atoms zum Ausdruck zu bringen. Vom praktischen Standpunkt aus ist das Studium der Gemische wichtig, da alle natürlichen Lösungen Gemische mehrerer Elektrolyte darstellen. Über Kryoskopie der Elektrolytgemische sind uns nur die Arbeiten von Wesoe[2]), welche der experimentellen Prüfung der Anwendbarkeit der Debye-Hückelschen Theorie auf Gemische gewidmet ist, und von

[1]) A. Unsöld, Z. Physik **43**, 563. 1927. [2]) R. Wesoe, Physikal. Z. **31**, 412. 1930.

Gontscharow[1]), der die Abweichungen von der Additivität in konzentrierten Gemischen untersuchte, bekannt.

Unsere Messungen wurden mit Gemischen von 2 und 3 Elektrolyten ausgeführt und hatten den Zweck, den Einfluss sowohl des elektrischen Feldes der Lösung wie auch der individuellen Eigenschaften der Ionen auf die osmotischen Eigenschaften festzustellen. Als Mass des elektrischen Feldes wurde die Ionenstärke Γ angenommen, die durch die Gleichung

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{K} c_i z_i^2 \tag{1}$$

definiert ist, wo c_i die molaren Konzentrationen, z_i die Valenzen der Ionen sind. Die Messungen wurden bei konstantem Γ und veränderlichem c, bei konstantem c und Γ, und bei verschiedenem Γ und c, jedoch konstanten Verhältnissen von c ausgeführt.

Vom theoretischen Standpunkt aus bieten die Abweichungen der Lösung von den Gesetzen der Thermodynamik idealer Systeme Interesse, für welche als bequemes Mass der von Bjerrum eingeführte osmotische Koeffizient f_0, der durch die Gleichung

$$f_0 = \frac{P}{\overline{P}} = \frac{\Delta T}{\overline{\Delta T}} \tag{2}$$

bestimmt wird, dienen kann.

Hier bezeichnen P und ΔT den osmotischen Druck und die Depression in einer realen, $\overline{P}$ und $\overline{\Delta T}$ dieselben in einer idealen (d. h. streng den Gesetzen der Thermodynamik idealer Systeme folgenden) Lösung. Die zweite Grösse, die einen Begriff von den Unterschieden im Verhalten eines idealen und eines realen Systems gibt, der Aktivitätskoeffizient f_a, ist definiert aus der Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln c f_a. \tag{3}$$

wo μ das chemische Potential und k die Boltzmannsche Konstante bedeuten.

Die physikalische Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten wird klar, wenn man folgenden Prozess betrachtet: Es grenzen zwei Lösungen aneinander, eine ideale und eine reale, die durch eine nur für die idealen Moleküle durchdringbare Scheidewand getrennt sind. Die Konzentrationen der idealen (d. h. im gegebenen Falle keine elektrische Ladung

[1]) P. Gontscharow, J. Russ. Ges. [chem.] **61**, 151 e. 1929. Chem. Ztrblt. **1930**. II, 208.

besitzenden) und realen Moleküle sind gleich. Die Arbeit des isotherm-isobaren Übergangs eines Moleküls aus der idealen Lösung in die reale ist gleich:

$$\mu_0 + kT\ln f_a + kT\ln c - \mu_0 - kT\ln c = kT\ln f_a = W. \tag{4}$$

Für das Ion zerfällt diese Arbeit in zwei Teile: die Arbeit gegen die Differenz der osmotischen Drucke der idealen und der realen Lösung und die Arbeit der Ladung des Ions und der mit ihr verbundenen Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels und der übrigen Ionen. Für das Lösungsmittel wird, wenn wir seine Moleküle als elektrische Systeme betrachten, die Arbeitsübertragung auch aus diesen zwei Teilen bestehen. Da jedoch die elektrische Ladung des Ions die Ordnung 10^{-18} elektrostat. Einh. hat, die effektive Ladung der Wassermoleküle (das Moment seiner Dipolmoleküle) dagegen die Ordnung 10^{-18}, so spielt für die Ionen die Hauptrolle die Arbeit der Ladung, für die Wassermoleküle (und um so mehr für die Moleküle anderer Stoffe, deren Moleküle geringere Momente besitzen) dagegen die Arbeit der Überwindung der Differenz der osmotischen Drucke. Hieraus erhalten wir leicht die Näherungsgleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels f_a^0 und dem osmotischen Koeffizienten des Lösungsmittelt f_0 bestimmt:

$$kT\ln f_a^0 \cong -(P-\bar{P})v_0 = P(1-f_0)v_0 = kT\sum_i (1-f_{0i})n_i \cdot v_0. \tag{5}$$

Wenn die Lösung so stark verdünnt ist, dass

$$n_i = \frac{N_i}{N_0 v_0 + \sum N_i v_i} \simeq \frac{N_i}{N_0 v_0},$$

so ist

$$\ln f_a^0 = \sum (1-f_{0i})\gamma_i. \tag{5'}$$

v_0 bedeutet hier das Volumen des Moleküls des Lösungsmittels, v_i des gelösten Stoffes, N_0 und N_i die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes (Ionen), $\gamma_i = \frac{N_i}{N_0}$ die thermodynamische Konzentration.

2. Methodik und Resultate der Messungen.

Da wir es mit konzentrierten Lösungen zu tun haben, die verhältnismässig grosse Effekte ergeben, so wurde die allergewöhnlichste Methodik angewandt. Das Thermometer war von der Reichsanstalt geprüft (in 0·01° geteilt). Für Veränderung des Gradwertes mit der

Temperatur und für Ausfrieren des Lösungsmittels wurden Korrekturen angebracht. Die Salze stammten von Kahlbaum, mit Ausnahme von *NaCl* und NH_4Cl (Goslaborsnabshenije), die zur Reinigung mit *HCl* gefällt und zweimal umkristallisiert wurden. Die Kontrollmessungen stimmen für *HCl*, *NaCl* und NH_4Cl, wie Tabelle 1 zeigt, recht gut mit den Angaben anderer Autoren überein.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Elektrolyte	Konzentration in Molen auf 1000 g H_2O	Gefrierpunktstemperatur: Unsere Daten	Gefrierpunktstemperatur: Interpoliert nach den Tabellen von LANDOLT	Differenz
HCl	1·0203	4·01	4·03	− 0·02
NaCl	1·5464	5·31	5·23	+ 0·08
	2·0834	7·24	7·22	+ 0·02
NH_4Cl	1·5957	5·30	5·31	− 0·01
	2·1736	7·27	7·235	+ 0·035

Tabelle 2 und 3 geben die erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

NaCl	*HCl*	*NaCl*	*HCl*	Gefriertemperatur mit Korrektur für das Ausfrieren des Wassers in Grad	Molekulardepression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/Liter		*c* in Mol/Liter H_2O			(Nach Gewichtskonzentration)	
0·25	1·25	0·2576	1·2872	6·498	4·207	1·161
0·5	1	0·5153	1·0306	6·107	3·937	1·088
1	0·5	1·0347	0·5173	5·755	3·708	1·020
1·25	0·25	1·2886	0·2577	5·574	3·606	0·991

NaCl	$MgSO_4$	*NaCl*	$MgSO_4$	Gefriertemperatur mit Korrektur für das Ausfrieren des Wassers in Grad	Molekulardepression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/Liter		*c* in Mol/1000 g H_2O			(Nach Gewichtskonzentration)	
0·5	0·25	0·5072	0·2536	2·293	3·013	0·813
1	0·125	1·0224	0·1278	3·938	3·424	0·936
1·2	0·075	1·2308	0·0769	4·496	3·440	0·944
2/3	1/3	0·6996	0·3397	3·004	2·947	0·812
1/3	1/6	0·3369	0·1684	1·484	2·937	0·724

Da die $MgSO_4$-Konzentrationen nicht ganz genau bestimmt sind, sind die Ergebnisse für die Mischungen $NaCl + MgSO_4$ etwas unsicher.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

NaCl	*NH₄Cl*	*NaCl*	*NH₄Cl*	Gefriertemperatur der Lösungen mit Korrektur für das Ausfrieren des Wassers in Grad	Molekulardepression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/Liter		*c* in Mol/1000 g H_2O			(Nach Gewichtskonzentration)	
0·25	1·25	0·2642	1·3208	5·307	3·348	0·920
0·5	1	0·5260	1·0522	5·304	3·361	0·923
0·75	0·75	0·7847	0·7847	5·303	3·379	0·928
1	0·5	1·0409	0·5204	5·291	3·389	0·931
1·25	0·25	1·2946	0·2590	5·303	3·414	0·940
0·25	1·75	0·2701	1·8904	7·248	3·355	0·928
0·5	1·5	0·5362	1·6087	7·257	3·383	0·936
0·75	1·25	0·8023	1·3372	7·295	3·410	0·944
1	1	1·0613	1·0613	7·275	3·427	0·948
1·25	0·75	1·3212	0·7927	2·295	3·451	0·955
1·5	0·5	1·5791	0·5264	7·272	3·454	0·953
1·75	0·25	1·8326	0·2618	7·302	3·486	0·964

NaCl	$NH_4Al(SO_4)_2$	*NaCl*	$NH_4Al(SO_4)_2$	Gefriertemperatur mit Korrektur für das Ausfrieren des Wassers in Grad	Molekulardepression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/Liter		*c* in Mol 1000 g H_2O			(Nach Gewichtskonzentration)	
1	0·0555	1·0239	0·0569	3·924	3·614	0·857
1·2	0·0333	1·2313	0·0342	4·528	3·555	0·907

$NaCl + HCl$ im Verhältnis 1:1.

NaCl	*HCl*	*NaCl*	*HCl*	Gefriertemperatur in Grad	Molekulardepression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/Liter		*c* in Mol/1000 g H_2O				
0·125	0·125	0·1258	0·1258	0·925	3·676	0·9935
0·25	0·25	0·2531	0·2531	1·838	3·631	0·9848
0·5	0·5	0·5104	0·5104	3·795	3·718	1·015
0·75	0·75	0·7714	0·7714	6·047	3·919	1·079
1	1	1·0416	1·0416	8·572	4·114	1·144
1·25	1·25	1·3154	1·3154	11·465	4·357	1·225
1·5	1·5	1·5954	1·5954	14·645	4·590	1·306

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, besitzt das Gemisch $NaCl + NH_4Cl$, für welches das Volumen $\Gamma = \Sigma c_i z_i^2 = 3$ (bei 20°), praktisch ein und denselben Gefrierpunkt. Dasselbe, wenn auch mit grösseren Schwankungen, haben wir für das Gemisch mit $\Gamma = 4$ (abermals in Volumenkonzentrationen bei 20°). Der wie gewöhnlich auf thermodynamische (Gewichts-) Konzentrationen umgerechnete osmotische

Tabelle 3.

$NaCl$	NH_4Cl	HCl	$NaCl$	NH_4Cl	HCl	Gefrier-tem-peratur in Grad	Molekular-depression	Osmotischer Koeffizient
c in Mol/1000 g H_2O			c in Mol/Liter				(Nach Gewichts-konzentration)	
1	0·5	0·5	0·9527	0·4764	0·4764	7·314	3·657	1·012
0·5	0·5	1	0·4760	0·4760	0·9519	7·926	3·963	1·099
0·5	1	0·5	0·4729	0·9458	0·4729	7·246	3·623	1·002
1	1	1	0·9265	0·9265	0·9265	12·110	4·037	1·137
2	0·5	0·5	1·8688	0·4672	0·4672	11·659	3·886	1·093
1	0·5	1·5	0·9334	0·4667	1·4001	12·269	4·089	1·384
0·5	2	0·5	0·4555	1·8219	0·4555	10·89	3·654	1·018

Koeffizient zeigt einen langsamen Gang, indem er mit der Erhöhung des Inhalts von NH_4Cl in der Lösung abnimmt. Die bei Volumen $\Gamma = 2$, 3 und 4 untersuchten Gemische $NaCl$ und HCl zeigen eine Vergrösserung der Depression und des osmotischen Koeffizienten bei Erhöhung der Konzentration der H-Ionen in der Lösung. Bei Aufrechterhaltung des konstanten Verhältnisses der Konzentrationen 1:1 vergrössert sich der osmotische Koeffizient mit der Zunahme von Γ.

Die Kurven für die Depression und den osmotischen Koeffizienten liegen in diesem Falle zwischen den entsprechenden Koeffizienten für die einzelnen Komponenten. Die Gemische $NaCl$ mit $NH_4Al(SO_4)_2$ zeigen ein Sinken der Depression und der osmotischen Koeffizienten bei einer Verringerung der Ionenzahl bei Gleichbleiben von Γ (nach dem Volumen). Dasselbe wird auch in den Gemischen $NaCl$ mit $MgSO_4$ beobachtet.

Bei den dreifachen Gemischen ($NaCl + NH_4Cl + HCl$) wurde Γ, in thermodynamischen Gewichtskonzentrationen ausgedrückt, konstant gehalten. Sie zeigen dasselbe Bild.

Die Einführung der H-Ionen erhöht immer die Depression und den osmotischen Koeffizienten: die Beständigkeit der allgemeinen Konzentration, sogar bei Beständigkeit der Ionenkraft, bietet keine Garantie der Beständigkeit, der Depression und des osmotischen Koeffizienten.

In der bereits erwähnten, der Kryoskopie der Elektrolytgemische gewidmeten Arbeit von P. I. Gontscharow wurde die Hauptaufmerksamkeit den kryoskopischen Koeffizienten geschenkt, welche dem Verhältnis des beobachteten ΔT zur Summe der ΔT der Komponenten gleichkommt, die somit ein Mass für die Abweichung der

Elektrolytgemische von der Additivität bilden. Vom Standpunkt der elektrostatischen Theorie der Lösungen war das Bestehen derartiger Abweichungen a priori klar, daher ist experimentell nicht die Konstatierung ihres Bestehens von Interesse, sondern das Studium der Veränderung ihres Charakters in Abhängigkeit von der Konzentration und individuellen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Elektrolyte.

Tabelle 4 fasst die von uns zu dieser Frage erhaltenen Daten zusammen, wobei wir die Abweichungen von der Additivität auch für individuelle Elektrolyte einführen, d. h. die Differenz zwischen dem beobachteten ΔT und ΔT für eine zweimal so geringe Konzentration.

Tabelle 4. Additivität.

$NaCl + NH_4Cl$.

$NaCl$	NH_4Cl	ΔT	$\Delta T_1 + \Delta T_2$	$\Delta T - (\Delta T_1 + \Delta T_2)$
c in Mol/1000 g H_2O		in Grad		
0·2642	1·3208	5·307	5·31	$-0·00_3$
0·5260	1·0522	5·304	5·30	$-0·00_4$
0·7847	0·7847	5·303	5·30	$-0·00_3$
1·0409	0·5204	5·291	5·30	−0·01
1·2946	0·2590	5·303	5·27	−0·03
0·2701	1·8904	7·248	7·22	−0·03
0·5362	1·6067	7·257	7·17	−0·09
0·8023	1·3372	7·295	7·19	−0·11
1·0613	1·0613	7·276	7·14	−0·14
1·3212	0·7927	7·295	7·14	−0·16
1·5791	0·5264	7·272	7·14	−0·13
1·8328	0·2618	7·302	7·14	−0·16

$NaCl + NH_4Al(SO_4)_2$.

$NaCl$	NH_4AlSO_4	ΔT	$\Delta T_1 + \Delta T_2$	$\Delta T - (\Delta T_1 + \Delta T_2)$
c in Mol/1000 g H_2O		in Grad		
1·0239	0·0569	3·924	3·938	−0·014
1·2313	0·0342	4·528	4·527	−0·001

(Nach Gewichtskonzentration) $NaCl + NH_4Cl + HCl$.

$NaCl$	NH_4Cl	HCl	ΔT	$\Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3$	$\Delta T - \Sigma \Delta Ti$
c in Mol/1000 g H_2O			in Grad		
0·1	0·5	0·5	7·314	6·93	0·38
0·5	0·5	1	7·926	7·32	0·61
0·5	1	0·5	7·246	6·87	0·38
1	1	1	12·110	10·66	1·45
2	0·5	0·5	11·659	10·49	1·17
1	0·5	1·5	12·269	11·43	0·84
0·5	2	0·5	10·89	10·22	0·67

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

NaCl + HCl.

NaCl	*HCl*	ΔT in Grad	$\Delta T_1 + \Delta T_2$	$\Delta T - \Sigma \Delta T i$
c in Mol/1000 g H_2O				
0·5153	1·0306	6·107	5·80	0·31
1·0347	0·5173	5·755	5·42	0·34
1·2886	0·2577	5·574	5·28	0·29
0·1258	0·1258	0·925	0·89	0·04
0·2531	0·2531	1·838	1·75	0·09
0·5104	0·5104	3·795	3·62	0·18
0·7714	0·7714	6·047	5·57	0·48
1·0416	1·0416	8·572	7·63	0·94
1·3154	1·3154	11·465	9·79	1·68
1·5953	1·5954	14·645	12·16	2·49

Diese Bestimmung der Abweichungen von der Additivität enthält natürlich eine gewisse Willkür, sie bietet jedoch Interesse, indem sie zeigt, dass auch für einen Elektrolyt ΔT nicht proportional der Konzentration ist.

Die Lösung $NaCl + NH_4Cl$ bei $\Gamma = 3$ gibt praktisch keine Abweichungen von der Additivität; in einer konzentrierten Lösung dieser Elektrolyte sind die Abweichungen ziemlich bedeutend und zeigen eine Tendenz zum Anwachsen bei einer Vergrösserung der Konzentration des Ions NH_4. Unbedeutend sind auch die Abweichungen für das Gemisch $NaCl$ mit $NH_4Al(SO_4)_2$. Bei der Einführung des scharf ausgeprägte individuelle Eigenschaften besitzenden H-Ions wachsen die Abweichungen und erreichen bei $\Gamma = 4$ fast einen ganzen Grad (0·94°).

In dreifachen Gemischen sind die Abweichungen sehr scharf ausgeprägt und erreichen das Maximum bei gleichen prozentualen Verhältnissen der Komponenten bei $\Gamma = 6$. Somit sehen wir, dass die individuellen Eigenschaften der Ionen sogar in Lösungen, die mehrere Sorten von ihnen enthalten, genügend scharf zum Ausdruck kommen.

Wenn man den Gang der Kurven für den osmotischen Koeffizienten oder Aktivitätskoeffizienten des Wassers verfolgt (siehe z. B. Fig. 1 und 2), so kann man auf denselben zwei Punkte finden, bei denen diese Koeffizienten gleich Eins werden (auf der Kurve ln f_a^0 entspricht dem natürlich Null). Der eine von diesen Punkten ist der Grenzpunkt $c = 0$ und bietet daher wenig Interesse, der andere kann in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Elektrolyts bei einer beliebigen Konzentration vorkommen. In diesem Punkte ist der osmotische Druck der Lösung dem idealen osmotischen Druck gleich, $P = RT\Sigma c_i$, und daher

könnte man denselben als VAN 'T HOFFschen Punkt bezeichnen. Wir wollen bemerken, dass in diesem Punkt die Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyts durchaus nicht gleich Eins sind, was nochmals das Bestehen

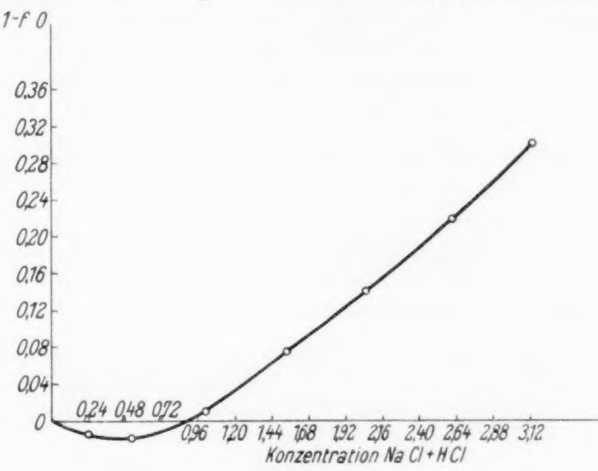
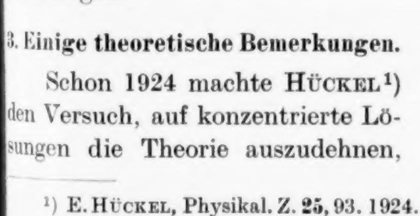


Fig. 1.

eines Zusammenhangs der osmotischen Eigenschaften der Lösung mit dem Zustand des Moleküls des Lösungsmittels bestätigt. Das Vorhandensein VAN 'T HOFFscher Punkte ist offenbar eine allgemeine Eigenschaft der Lösungen. Im VAN 'T HOFFschen Punkt muss das Gesetz der Additivität erfüllt werden, was durch unsere Daten für die Gemische $NaCl + NH_4Cl$ bei $\Gamma = 3$ bestätigt wird, wo die osmotischen Koeffizienten sehr nahe bei Eins liegen.



3. Einige theoretische Bemerkungen.

Schon 1924 machte HÜCKEL[1]) den Versuch, auf konzentrierte Lösungen die Theorie auszudehnen,

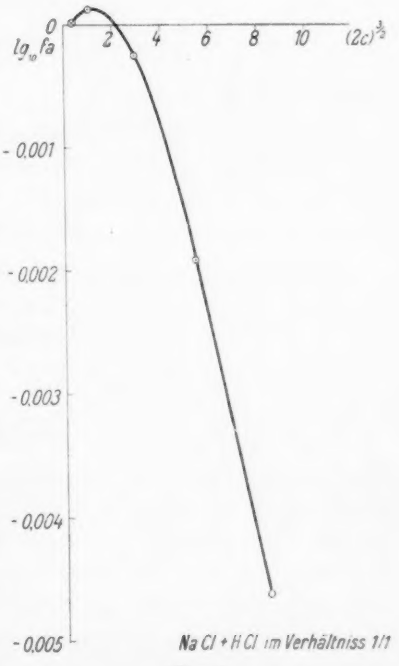


Fig. 2.

[1]) E. HÜCKEL, Physikal. Z. 25, 93. 1924.

deren Grundlagen von DEBYE und ihm gelegt wurden. Indem er von der Hypothese der linearen Abhängigkeit der dielektrischen Konstanten der Lösung von der Ionenkonzentration ausging, d. h. indem er annahm, dass

$$D = D_0 (1 - \sum \delta_i c_i) \tag{6}$$

(δ_i ist die Konstante, welche als Mass der Fähigkeit des gegebenen Ions die DK herabzusetzen dient), leitete er die Formeln für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und des Lösungsmittels ab. Da nach (5)

$$\ln f_a^0 = \sum (1 - f_0) c_i \tag{5}$$

ist, können wir, indem wir uns der experimentellen Daten für f_0 bedienen, die Werte von $\ln f_a^0$ berechnen und dieselben mit den theoretischen vergleichen, die durch die Formel

$$\left.\begin{aligned} \ln f_a^0 &= \alpha (2c)^{3/2} \sigma(x_0) - \beta \delta (2c)^2 \frac{1}{1 + x_0} + \nu (2c)^{5/2} \frac{1}{(1 + x_0)^2} \\ &\quad - \frac{\lambda}{a} 2 \delta^2 (2c)^3 \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + x_0} + \frac{1}{4 (1 + x_0)^2} \right] \\ x_0 &= a \varkappa_0 : \quad \varkappa_0 = \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2}{D_0 k T} \sum n_i z_i^2} \\ \sigma(x_0) &= \frac{3}{x_0^3} \left[1 + x_0 - \frac{1}{1 + x_0} - 2 \ln (1 + x_0) \right] \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

bestimmt werden.

Der Wert der Koeffizienten α, β, γ und λ hängt von der Temperatur und der dielektrischen Konstanten des Lösungsmittels ab, δ dient als Mass für die Fähigkeit des Ions der gegebenen Art, die dielektrische Konstante herabzusetzen, und wird durch die Gleichung (5) bestimmt.

Das Aussehen dieser Formel spricht hinreichend überzeugend von der Schwierigkeit ihrer praktischen Benutzung. HÜCKEL berechnete sogar den Gang $\ln f_a^0$ in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Temperatur (25°) und verschiedenen δ für $a = 1 \cdot 10^{-8}$ und $a = 3 \cdot 10^{-8}$.

Überhaupt sind die Koeffizienten α, β, D und T hier überall als Produkt enthalten und verändern sich in entgegengesetzter Richtung (D verringert sich bei Erhöhung der Temperatur), so dass die gegenseitigen Veränderungen einander fast kompensieren. Daher muss sich der Gang von $\ln f_a^0$ bei konstanter T wenig von der experimentellen nach der Formel (4) berechneten Kurve unterscheiden, wenn die theoretische Formel richtig ist. Fig. 3 gibt den Gang der Kurve $\ln f_a^0$ für Lösungen vom $NaCl$ nach den Daten verschiedener Autoren, die

Landolt ausführt, für Lösungen von $NaCl+HCl$ bei einem Verhältnis der Konzentrationen 1:1, nach unseren Daten. Ist es ersichtlich, dass der allgemeine Charakter der Abhängigkeit tatsächlich der gleiche ist und die experimentellen Kurven sich wenig von den theoretischen unterscheiden (man darf nicht vergessen, dass die theoretische Kurve sich auf 25° bezieht, alle Punkte der experimentellen Kurve dagegen auf verschiedene Temperaturen).

Die theoretischen Kurven gehen durch den Punkt $\ln f_a^0 = 0$, d. h. durch den van 't Hoffschen Punkt. Das erlaubt, den Schluss zu ziehen, dass die Hückelschen Formeln auch auf dem Gebiet der osmotischen Erscheinungen jedenfalls eine quantitative Übereinstimmung

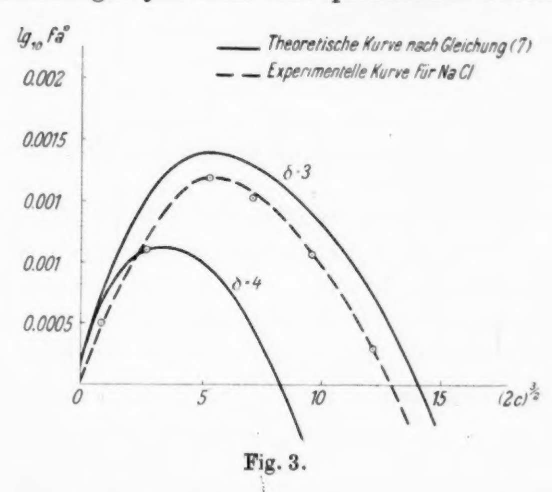


Fig. 3.

mit dem Experiment ergeben [für den Aktivitätskoeffizienten der Ionen geben diese Formeln bekanntlich eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Experiment[1])].

Diese Übereinstimmung kann man jedoch leider durchaus nicht als Bestätigung der theoretischen Begründung der Formeln selbst betrachten.

Erstens wird, wie bereits Harned in der zitierten Arbeit bemerkte, die Übereinstimmung mit dem Experiment in einigen Fällen nur bei Anwendung negativer Werte für DK erreicht. Zweitens benutzt Hückel bei Ableitung seiner Formeln die erste annähernde Lösung

[1]) Harned und Åkerlöf, Physikal. Z. 27, 411. 1926. Güntelberg, Z. physikal. Ch. 123, 199. 1926.

der Gleichung für das Potential des Ionenfeldes. Diese Gleichung hat folgende Gestalt:

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum n_i z_i e^{-\frac{\varepsilon z_i}{kT}\psi}. \quad (8)$$

Dieselbe wird gelöst durch eine Zerlegung in eine Reihe exponentieller Funktion. Die Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung ist nur dann zulässig, wenn $\frac{\varepsilon z_i}{kT}\psi$ klein ist, was nur bei kleinen Konzentrationen der Fall ist. Die HÜCKELsche Hypothese über ein der Konzentration proportionales Sinken der DK schränkt das Gebiet der Anwendung der ersten Näherung noch mehr ein, da ψ bei der Abnahme der DK wächst.

Alles das spricht dafür, dass die HÜCKELschen Formeln glücklich gefundene empirische Formeln sind, die noch ihre theoretische Begründung erwarten.

Als allgemeine Zusammenfassung unserer Arbeit können wir folgende Sätze niederschreiben:

1. Es wurde die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Lösungen, die ein Gemisch von 2 oder 3 Elektrolyten enthalten, bei einer konstanten Ionenstärke der Lösung $\Gamma = \Sigma c_i z_i^2$, die entweder in Volumen- oder thermodynamischen (Gewichts-)Konzentrationen ausgedrückt ist, untersucht. In dem Gemisch $NaCl + NH_4Cl$, bei einer allgemeinen (Volumen-) Konzentration von 1·5 und 2 $\frac{M}{L}$, bleiben die Depressionen praktisch konstant. In dem Gemisch $NaCl + HCl$, bei einer Volumenkonzentration von 1·5 $\frac{M}{L}$, steigen die Depressionen und osmotischen Koeffizienten $\frac{\Delta T}{\Delta T}$ bei der Vergrösserung der Konzentration der H-Ionen. In den Gemischen $NaCl + NH_4Al(SO_4)_2$ bei $\Gamma = 4$ wächst die Depression bei einer Vergrösserung des Gehalts von $NaCl$. In den dreifachen Gemischen $NaCl + HCl + NH_4Cl$ bei $\Gamma = 4$ und $\Gamma = 6$ (hier beziehen sich die Γ auf die thermodynamischen Konzentrationen) hat die Wirkung der individuellen Eigenschaften des H-Ions den gleichen Charakter: die Depressionen und die osmotischen Koeffizienten wachsen bei der Vergrösserung seiner Konzentration.

2. Alle untersuchten Lösungen, ausser dem Gemisch $NaCl + NH_4Cl$, zeigen bei $\Gamma = 3$ wesentliche Abweichungen von der Additivität. Die zahlenmässigen Abweichungen sind am grössten für Gemische, die H-Ionen enthalten.

3. Die HÜCKELsche Theorie der konzentrierten Lösungen gibt einen qualitativ richtigen Gang der Kurve für den Aktivitätskoeffizienten des Wassers und folglich auch für den osmotischen Koeffizienten. Sowohl auf der theoretischen als auch auf der experimentellen Kurve gibt es Punkte (für $C \neq 0$), in denen der osmotische Koeffizient und der Aktivitätskoeffizient gleich Eins sind (VAN 'T HOFFsche Punkte). Im VAN 'T HOFFschen Punkt ist die Depression additiv. Das Gemisch $NH_4Cl + NaCl$ befindet sich bei $\Gamma = 3$ im VAN 'T HOFFschen Punkte.

Wir halten es für unsere Pflicht, dem Leiter des Laboratoriums für chemische Physik, Herrn Prof. B. W. ILIIN und dem Leiter der Gruppe der groben Keramik, Herrn P. I. GALKIN, unseren Dank für das bewiesene Interesse und die Unterstützung unserer Arbeit, auszusprechen, sowie dem Präparator des Laboratoriums, Herrn N. N. TUNITZKY, für die Hilfe bei den Messungen und den Berechnungen.

Moskau, Laborat. f. chem. Physik d. Staatl. Forsch.-Instituts f. Baumaterial.

Die Chemiluminescenz von Amarin.

Von

S. S. Bhatnagar und Krishna Gopal Mathur.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 32.)

Bei der Reaktion einer alkoholischen Lösung von Amarin mit gelöstem Br_2 bzw. Cl_2 bzw. H_2O_2 treten sehr schwache kontinuierliche Luminescenzspektren auf, deren kurzwellige Grenze in allen drei Fällen bei etwa 450·0 Å liegt. Aus diesem Werte lässt sich die Oxydationswärme des Amarins zu 63 kcal abschätzen, in naher Übereinstimmung mit dem anderweitig ermittelten experimentellen Werte von 67·6 kcal. Hieraus wird gefolgert, dass die Luminescenzstrahlung bei jenen Reaktionen nur während der Oxydation emittiert wird.

1. Einleitung.

Schon 1877 hatte RADZISZEWSKI[1]) beobachtet, dass eine alkoholische Amarinlösung in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd durch Luft langsam oxydiert wird, wobei eine schwache Luminescenz auftritt. Diese Erscheinung wurde später von TRAUTZ[2]) genauer untersucht, der die Luminescenz bzw. die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Zugabe von Wasserstoffperoxyd oder einer wässerigen Halogenlösung erheblich steigern konnte. WEISER[3]) machte den ersten Versuch, diese Luminescenz durch Anwendung geeigneter Lichtfilter spektral zu untersuchen.

Eigentliche Spektralaufnahmen solcher Chemiluminescenzerscheinungen sind erst in neuerer Zeit durch die Fortschritte der photographischen Technik möglich geworden. So wurden z. B. die Oxydationen des Phosphors[4]) und der GRIGNARDschen Verbindungen[5]), ferner die Zersetzung des Ozons[6]) und der MILLONschen Base[7]) sowie die Bio-

---

[1]) RADZISZEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 70. 1877. [2]) TRAUTZ, Z. physikal. Ch. **53**, 8. 1905. [3]) WEISER, J. physical Chem. **22**, 446. 1918. [4]) CENTNERSZWER und PETRIKALN, Z. physikal. Ch. **80**, 235. 1912. DOWNEY, J. Am. chem. Soc. **125**. 347. 1924. PETRIKALN, Z. Physik **22**, 119. 1924. [5]) DUFFORD, NIGHTINGALE und CALVERT, J. opt. Soc. Am. **9**, 405. 1925. J. Am. chem. Soc. **47**, 95. 1925. EVANS und DIEPENHORST, J. Am. chem. Soc. **48**, 715. 1926. [6]) STUCHTEY, Z. wiss. Phot. **19**, 161. 1920. DEWAR, Pr. Roy. Soc. **43**, 1078. 1888. MEYER, J. pr. Ch. (2) **72**, 293. 1905. FONROBERT, Das Ozon, Stuttgart 1916. [7]) PETRIKALN, Z. Physik **32**, 569. 1925.

luminescenz des Leuchtkäfers[1]) und der Leuchtbakterien[2]) untersucht. Ferner hat K. Gleu die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid bei 400° C studiert[3]). Zwischen der Energieverteilung in diesen Spektren und den entsprechenden Reaktionswärmen bestehen interessante Zusammenhänge. So wurde z. B. bei der Zersetzung von Ozon und der Millonschen Base eine so kurzwellige ultraviolette Strahlung gefunden, dass deren Quantenenergie viel grösser als die betreffende Reaktionswärme ist. Im letzteren Falle handelt es sich sogar um eine endotherme Reaktion.

In der vorliegenden Arbeit werden die Luminescenzspektren der Reaktionen zwischen Amarin und Brom, Chlor sowie Wasserstoffperoxyd untersucht.

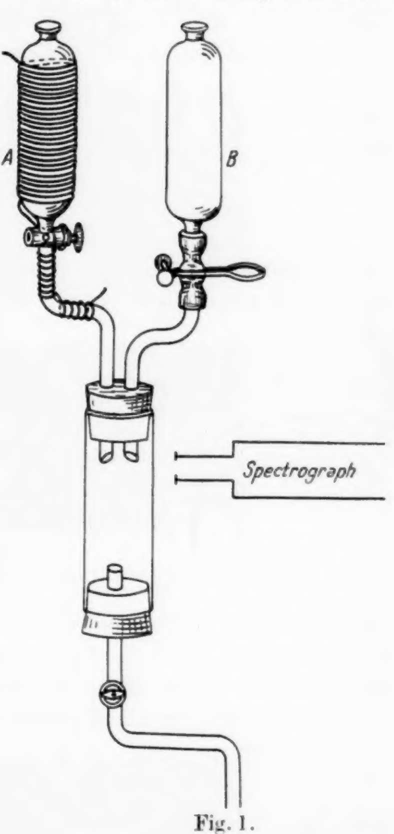


Fig. 1.

2. Experimentelles.

Amarin wurde als Isomer des Hydrobenzamids durch dessen mehrstündige Erhitzung auf 128° C hergestellt und durch Umkristallisation in Alkohol gereinigt (Smp. 125° C), und zwar, da ältere Proben schwächer leuchteten, täglich neu. Die bei der Oxydation einer alkoholischen Amarinlösung entstehende Chemiluminescenz wurde mit einem Quarzspektrographen photographiert. Die alkoholische Lösung enthielt bei allen Versuchen etwa 4% Amarin und 0·5% Kaliumhydroxyd. Sie wurde zunächst in einem langen Tropftrichter *A* (Fig. 1) elektrisch auf etwa 60° C erwärmt und dann in ein kleines Quarzrohr geleitet, das vor dem Schlitz des Spektrographen stand. Eine kleine Menge einer gesättigten Halogen- oder 30%igen Wasserstoffperoxydlösung floss

[1]) Ives und Coblentz, Bl. Bur. Stand. **6**, 321. 1909. Coblentz, Carnegie Inst. Washington Publ. **6**, 164. 1912. [2]) Forsyth, Nature **83**, 7. 1910. [3]) Gleu, Z. Physik **38**, 176 u. 947. 1926.

aus einem zweiten Rohr *B* in etwa 5 cm³ Amarinlösung im Quarzrohr. Sofort erschien eine schwache Leuchterscheinung, die für einige Sekunden anhielt. Am intensivsten war das Leuchten, wenn die Lösungen schnell gemischt und kräftig durchgerührt wurden. Um die Halogenlösung möglichst schnell in das Quarzrohr fliessen zu lassen, verwendeten wir als Gefäss *B* einen ziemlich weiten Tropftrichter mit Schlauchverbindung und Quetschhahn. Die Mischung der beiden Lösungen floss durch das untere Rohr nach jeder Belichtung ab. In dieser Weise konnte eine grosse Zahl von Belichtungen in schneller Folge durchgeführt werden.

3. Ergebnisse.

a) Die Reaktion mit Brom: Die Leuchterscheinung war von grüngelber Farbe und dauerte im Durchschnitt etwa 3 Sekunden an. Das Spektrum entstand durch etwa 12000 Belichtungen, entsprechend



Fig. 2.

einer wahren Belichtungszeit von etwa 10 Stunden, auf einer panchromatischen Agfa-Platte („Agfa-Spezial-Rapid"). Es ist kontinuierlich (siehe Fig. 2) und erstreckt sich von $\lambda = 6750$ Å bis $\lambda = 4510$ Å mit einem Intensitätsmaximum bei 6000 Å.

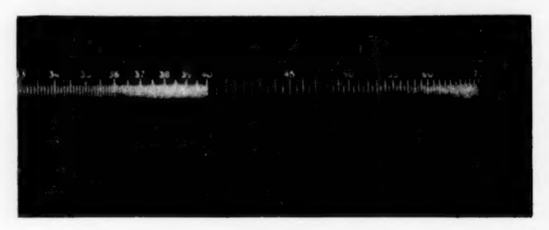


Fig. 3.

b) Die Reaktion mit Chlor: Hier war die Luminescenz erheblich schwächer als im vorigen Falle; sie dauerte durchschnittlich etwa 5 Sekunden an. Nach mehr als 9000 Belichtungen, entsprechend einer

Expositionszeit von insgesamt etwa 13 Stunden, entstand ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum (siehe Fig. 3), das sich von $\lambda = 6100$ Å bis $\lambda = 4550$ Å erstreckt. Hierbei musste statt der Agfa-Platten eine Ilford-Platte verwendet werden, die weit empfindlicher, aber nicht panchromatisch war („Golden Isozenith").

c) Die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd: Die Luminescenz war hier noch schwächer, als in den beiden vorhergehenden Fällen.



Fig. 4.

Die Mischung der beiden Lösungen erfolgte bei 35° C. Das Spektrum entstand durch mehr als 12000 Belichtungen, die einer Gesamtbelichtungszeit von etwa 16 Stunden entsprechen; es erstreckt sich von $\lambda = 6150$ Å bis $\lambda = 4450$ Å mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 5450 Å (siehe Fig. 4).

4. Diskussion der Ergebnisse.

Aus den obigen Befunden ist zu entnehmen, dass die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums in allen drei Fällen dieselbe ist; der kleinen Differenz von etwa 100 Å zwischen b) und c) kann wegen der geringen Intensität der Spektren kein grosses Gewicht beigelegt werden. Auf der langwelligen Seite ist es schwer, eine Grenze anzugeben, da ja in den drei Fällen nicht dieselben Plattensorten verwendet wurden und somit auch die Rotempfindlichkeit jeweils verschieden war; die Empfindlichkeit der orthochromatischen Ilford-Platte erstreckt sich wohl kaum über 6000 Å hinaus. Aus dieser Verschiedenheit der Plattenempfindlichkeiten erklärt sich auch die Differenz in der Lage des Intensitätsmaximums, jedoch ist diese Lage in den beiden letzten Fällen, bei denen die gleiche Plattensorte Verwendung fand, praktisch dieselbe. Es scheint also das Amarin in allen drei Reaktionen dasselbe Spektrum zu geben.

Das Fehlen jeder Struktur in dem Spektrum ist bemerkenswert. Denn bei vielen anderen derartigen chemiluminescierenden Reaktionen

sind die entstehenden Spektren alles andere als einfach. So entstehen z. B. bei der Oxydation des Phosphors und in der „kalten“ Flamme des Schwefelkohlenstoffs höchst komplizierte Spektren. Die Spektren, die beim Zerfall des Ozons und der MILLONschen Base entstehen, zeigen mehrere Banden. Ferner haben HABER und ZISCH[1]), POLANYI u. a. gefunden, dass bei der Reaktion zwischen den Alkalimetallen und den Halogenen die Resonanzlinien der Metalle angeregt werden. Es sind aber auch luminescierende Reaktionen bekannt, bei denen sehr einfache Spektren entstehen, wie z. B. die Luminescenz der GRIGNARDschen Verbindungen nach EVANS und DIEPENHORST (loc. cit.), wobei es sich ebenfalls um einfache Oxydationen handelt.

Die bei einem chemischen Prozess als Chemiluminescenz ausgestrahlte Energie hängt von der Reaktionswärme ab. Das Produkt aus der Wellenlänge in Mikron und der Zahl der Kilogrammcalorien (pro Mol) ist eine Konstante, die nach ADAMS[2]) den Wert 28·46 hat. Wenn sich also die emittierte Strahlung auf das sichtbare Gebiet beschränkt und nicht aus einer Fluorescenzstrahlung von grosser Wellenlänge entsteht sowie nicht irgendwie wieder absorbiert wird, dann können bei der betreffenden Reaktion nicht weniger als $\frac{28{\cdot}46}{0{\cdot}76} = 37$ kcal, und nicht mehr als $\frac{28{\cdot}46}{0{\cdot}40} = 71$ kcal frei werden. Im Falle des Amarins ist die Oxydationswärme zu 67·6 kcal gefunden worden[3]), entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 0{\cdot}42\,\mu$ für die kurzwellige Grenze des Emissionsspektrums. In den obigen drei Spektren des Amarins liegt diese Grenze stets bei $0{\cdot}45\,\mu \sim 63$ kcal. Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert ist also relativ gut.

Hieraus folgt, dass die Luminescenzstrahlung bei den untersuchten Reaktionen des Amarins nur während der Oxydation emittiert wird, dass sie aber höchstwahrscheinlich nicht auf eine sensibilisierte Fluorescenz der Reaktionsprodukte und nicht auf irgendwelche Zwischenreaktionen zurückzuführen ist.

---

[1]) HABER und ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. KALLMANN und FRANZ, Naturw. **13**, 441. 1925. [2]) ADAMS, Bl. Nat. Res. Council **59**, 30. 1927. [3]) DELEPINE, C. r. **125**, 178. 1897.

Lahore (Indien), Chemisches Institut der Universität des Punjab.

Über die Kinetik der Reaktion H_2 (Gas) $\rightleftarrows$ 2 H (gelöst in Pd).

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 18. 3. 32.)

Für die Änderung der Wasserstoffkonzentration c in Palladiumdraht mit der Zeit t bei vorgegebenem Wasserstoffdruck p_{H_2} ist unter geeigneten Versuchsbedingungen die Reaktion an der Phasengrenze allein zeitbestimmend. Die Geschwindigkeit hängt von unkontrollierbaren Einflüssen stark ab. Je nach Art der Vorbehandlung werden zwei verschiedene Zeitgesetze als Grenzfälle gefunden:

a) $$\frac{dc}{dt} = k' \cdot \sqrt{p_{H_2}} - k \cdot c = k \cdot (c_e - c)$$

b) $$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot p_{H_2} - k_2 \cdot c_2 = k_2 \cdot (c_e^2 - c^2)$$

(c_e = Wasserstoffkonzentration, die dem Druck p_{H_2} im Gleichgewicht entspricht).

1. Bisherige Untersuchungen.

Durch die zahlreichen neueren Arbeiten über heterogene Katalyse gewinnen auch Untersuchungen über einfache Phasengrenzreaktionen an Interesse. Nachfolgend seien daher die Ergebnisse einer Untersuchung über die Kinetik der Reaktion:

$$H_2 \text{ (Gas)} \rightleftarrows 2\,H \text{ (gelöst in } Pd)$$

mitgeteilt. Abgesehen von qualitativen Angaben hat E. Jurisch[1]) Versuche über die Beladungsgeschwindigkeit von Palladiumdraht mit gasförmigem Wasserstoff mitgeteilt. Hierbei wurde das Gesetz einer monomolekularen Reaktion im wesentlichen bestätigt gefunden. Wird die Konzentration zur Zeit t mit c, die Endkonzentration mit c_e und mit k eine Konstante bezeichnet, so gilt also:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot (c_e - c). \qquad (1)$$

Diese Gleichung wurde von E. Jurisch in Analogie zu der Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe[2]) gesetzt, ohne dass der in diesem Falle zeitbestimmende Vorgang im einzelnen festgelegt wurde.

---

[1]) E. Jurisch, Diss., Leipzig 1912. [2]) A. A. Noyes und W. R. Whitney, Z. physikal. Ch. **23**, 689. 1897.

Weitere Versuche über Absorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch Palladiumblech sind von G. TAMMANN und J. SCHNEIDER[1]) ausgeführt worden. Ein bestimmtes Zeitgesetz wird nicht mitgeteilt. Der Einfluss der Vorbehandlung wird eingehend diskutiert.

Zunächst kann gezeigt werden, dass die Diffusion des Wasserstoffs im Innern des Palladiums so rasch erfolgt, dass unter den betreffenden Versuchsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche allein massgebend ist. G. N. ST. SCHMIDT[2]) hat Versuche über die Transportgeschwindigkeit von Wasserstoff durch eine Palladiummembran gemacht, wenn zwischen beiden Seiten der Membran eine Druckdifferenz vorgegeben ist. Nimmt man an, dass bei diesem Versuch die Reaktionsgeschwindigkeit an der Phasengrenze so gross ist, dass allein die Diffusionsgeschwindigkeit im Innern der Palladiummembran zeitbestimmend ist, so erhält man die Diffusionskonstante D. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit doch mit zeitbestimmend wäre, müssten die wahren Werte der Diffusionskonstanten entsprechend grösser sein, so dass man auf jeden Fall untere Grenzwerte erhält. Unter Benutzung der kritischen Bemerkungen von A. WINKELMANN[3]) wurden folgende Zahlenwerte berechnet[4]):

$$D \geqq 3 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}\ \text{für}\ 300^\circ\ \mathrm{C},$$

$$D \geqq 1 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}\ \text{für}\ 220^\circ\ \mathrm{C}.$$

Die Zeitdauer zur ungefähren Einstellung des Diffusionsgleichgewichts im Palladiumdraht von 0·25 mm Durchmesser berechnet sich unter Benutzung der üblichen Diffusionsgleichungen zu weniger als 1 Sekunde für 300° C, und weniger als 3 Sekunden für 220° C. Da die Gleichgewichtseinstellung zwischen Palladiumdraht und einer Wasserstoffatmosphäre bei JURISCH sowie G. TAMMANN und J. SCHNEIDER und ferner bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wesentlich längere Zeiten dauert, muss in diesen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion an der Phasengrenze zeitbestimmend sein. Ferner kann praktisch damit gerechnet werden, dass an allen Stellen des Palladiumdrahtes gleiche Konzentration herrscht.

---

[1]) G. TAMMANN und J. SCHNEIDER, Z. anorg. Ch. **172**, 43. 1928. [2]) G. N. ST. SCHMIDT, Ann. Physik (4) **13**, 747. 1904. [3]) A. WINKELMANN, Ann. Physik (4) **16**, 773. 1905. [4]) Über Diffusion in elektrolytisch beladenen Palladiumdrähten vgl. A. COEHN und W. SPECHT (Z. Physik **62**, 1. 1930). Diese Versuche sind wegen der viel höheren Wasserstoffkonzentration nicht unmittelbar vergleichbar, stehen aber mit obiger Abschätzung auch nicht im Widerspruch.

Eine Deutung des Zeitgesetzes (1) ist auf folgender Grundlage möglich. Gasförmiger Wasserstoff steht mit adsorbierten Wasserstoffatomen an der Palladiumoberfläche im Gleichgewicht:

$$H_2 \text{ (Gas)} \rightleftarrows 2\, H \text{ (adsorbiert)}. \quad (2)$$

Der durch Adsorption besetzte Flächenteil wird relativ klein angenommen, so dass die adsorbierte Menge der Atome proportional der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck gesetzt werden kann[1]). Zeitbestimmend soll der Übergang von Wasserstoffatomen aus der Adsorptionsschicht in das Innere des Palladiums sein:

$$H \text{ (adsorbiert)} \rightleftarrows H \text{ (gelöst)}. \quad (3)$$

Ein Analogon für einen derartigen zeitbestimmenden Vorgang scheint nicht bekannt zu sein. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Gegenreaktion gilt dann:

$$\frac{dc}{dt} = k' \cdot \sqrt{p_{H_2}} - k \cdot c. \quad (4)$$

Hierbei beschränken wir uns auf das Gebiet möglichst kleiner Konzentrationen, wo der gelöste Wasserstoff praktisch in atomarer Form vorliegt. Im Gleichgewicht ist $\frac{dc}{dt} = 0$ zu setzen und die Endkonzentration c_e des Wasserstoffs im Palladium ist proportional der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck:

$$c_e = \frac{k'}{k} \cdot p_{H_2}^{1/2}. \quad (5)$$

Durch Einführung von (5) in (4) wird die von JURISCH benutzte Form (1) erhalten.

Aus theoretischen Überlegungen lassen sich jedoch auch noch andere Zeitgesetze ableiten. Z. B. können wir annehmen, dass die Aufspaltung von Wasserstoffmolekülen in Atome auf der Palladiumoberfläche zeitbestimmend ist und dementsprechend für die Gegenreaktion die Rekombinationsgeschwindigkeit der Atome. Gleichungsmässig können wir formulieren:

$$H_2 \text{ (adsorbiert)} \rightleftarrows 2\, H \text{ (gelöst in } Pd). \quad (6)$$

Mit gleichem Recht können wir jedoch auch annehmen:

[1]) Hiermit stimmt folgender Sachverhalt überein. Palladiummohr nimmt infolge der viel grösseren Oberflächenentwicklung wesentlich mehr Wasserstoff auf als kompaktes Palladium. Bei nicht zu hohen Drucken gilt jedoch in beiden Fällen eine Quadratwurzelbeziehung analog Formel (5). Vgl. C. HOITSEMA, Z. physikal. Ch. **19**, 1. 1895. A. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. **88**, 103, 451. 1914.

Zeitbestimmende Reaktion:

$$H_2 \text{ (adsorbiert)} \rightleftarrows 2\,H \text{ (adsorbiert)}. \quad (7a)$$

Rasche Folgereaktion:

$$H \text{ (adsorbiert)} \rightleftarrows H \text{ (gelöst in } Pd). \quad (7b)$$

In beiden Fällen ist folgendes Zeitgesetz zu erwarten:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot p_{H_2} - k_2 \cdot c^2. \quad (8)$$

Zu vorgegebenem Wasserstoffdruck p_{H_2} gehört eine bestimmte Endkonzentration c_e, die aus (8) mit $\frac{dc}{dt} = 0$ erhalten wird:

$$c_e = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \cdot p_{H_2}}. \quad (9)$$

Einführung von (9) in (8) ergibt:

$$\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot (c_e^2 - c^2) = k_2 \cdot (c_e + c) \cdot (c_e - c). \quad (10)$$

Zeitgesetz (10) unterscheidet sich von dem der monomolekularen Reaktion (1) dadurch, dass die Geschwindigkeit nicht nur proportional $(c_e - c)$, sondern gleichzeitig auch proportional $(c_e + c)$ ist.

Trotz dieser Verwandtschaft zwischen Gleichung (1) und (10) lässt sich die Mehrzahl der Versuche von JURISCH nur durch (1), aber nicht durch (10) darstellen. Lediglich bei Versuch Nr. 4[1]) versagt Formel (1). Hier aber gilt Gleichung (10) bzw. die integrierte Form (12) (vgl. unten). Als Beleg seien die in der üblichen Weise von Punkt zu Punkt berechneten Konstanten für diesen Versuch mitgeteilt.

$k \cdot 10^4$ berechnet nach Formel (4):

109, 155, 178, 198, 211, 221, 229, 240.

$\varkappa \cdot 10^6$ berechnet nach Formel (12):

528, 702, 705, 715, 707, 700, 691, 701.

Die Konstanz innerhalb der zweiten Zeile ist überraschend gut, wenn man von dem ersten Wert absieht. Hiernach scheint es, als ob die Palladiumoberfläche in zwei verschiedenen Zuständen vorliegen kann, so dass im Grenzfall bald das eine, bald das andere Zeitgesetz gefunden wird. Besonders bemerkenswert erscheint diese Verschiedenheit, da die Vorbehandlung bei allen Versuchen von JURISCH die gleiche war (Ausglühen bei 800° C im Vakuum).

Die Annahme von zwei verschiedenen Zeitgesetzen konnte durch neue Versuche bestätigt werden.

---

[1]) E. JURISCH, loc. cit., S. 60.

2. Messungen.

Folgende Methode wurde benutzt. In einem auf etwa 200° C geheizten Rohr mit dem zu untersuchenden Palladiumdraht (etwa 8 cm Länge, 0·25 mm Durchmesser) wurde abwechselnd grösserer oder kleinerer Wasserstoffdruck eingestellt (Elektrolytwasserstoff, durch Überleiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit, mit Chlorcalcium getrocknet). Da nach A. Sieverts[1]) die Erhöhung des elektrischen Widerstands von Palladium durch gelösten Wasserstoff im wesentlichen proportional der Quadratwurzel des Wasserstoffgleichgewichtsdruckes und damit proportional der Konzentration ist, kann durch Widerstandsbestimmung des Palladiumdrahtes ohne weiteres die Konzentration zu beliebiger Zeit ermittelt werden[2]). Wegen der Kleinheit der Widerstände (etwa 0·36 Ohm) wurde in Thomson-Schaltung gemessen. Um von Widerstandsänderungen durch kleine Temperaturschwankungen unabhängig zu sein, diente als Vergleichswiderstand ein gleichartiger Palladiumdraht, der in demselben Ofen unmittelbar benachbart konstant unter dem Wasserstoffdruck von 1 Atm. gehalten wurde. Für die elektrischen Ableitungen der Thomson-Schaltung waren an die Enden der beiden zu vergleichenden Palladiumdrähte je zwei kurze Palladiumdrahtstücke angeschweisst, und an diese mit einem kurzen Silberzwischenstück dünne Kupferdrähte. Als Nullinstrument der Brückenschaltung diente ein Spiegelgalvanometer. Die Widerstände der Thomson-Schaltung wurden während der einzelnen Versuche nicht geändert, sondern lediglich der Ausschlag des Spiegelgalvanometers verfolgt, da dieser den auftretenden Widerstandsänderungen proportional gesetzt werden kann. Der die Palladiumdrähte durchfliessende Strom wurde auf 0·02 Amp. begrenzt, um keine störenden Effekte durch Joulesche Wärme oder Peltier-Wärme zu bekommen. Beim Evakuieren mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe traten dennoch zusätzlich Effekte auf, die wahrscheinlich auf mangelnden Wärmeausgleich beruhen, da dann die gute Wärmeleitung des Wasserstoffgases wegfällt. Infolgedessen wurde der Galvanometerausschlag für den Wasserstoffdruck Null nicht direkt bestimmt, sondern durch Extrapolation aus den Gleichgewichtswerten bei endlichen Drucken nach der Quadratwurzelbeziehung extrapoliert.

[1]) A. Sieverts, Internat. Z. Metallogr. **3**, 37. 1912. [2]) Vgl. auch C. A. Knorr, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 143. 1931.

Die Differenz $s = S - S_0$ des jeweiligen Galvanometerausschlags S gegen den für $p_{H_2} = 0$ extrapolierten Galvanometerausschlag S_0 ist somit ohne weiteres als relatives Mass der Konzentration zu benutzen und als solches in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. (1 cm Skala entspricht etwa 0·5 % Widerstandsänderung oder einer Konzentrationsänderung um 0·002 gAtom *H* pro gAtom *Pd*.)

Tabelle 1 (Versuchsreihe I).

Nr.	Wasserstoffdruck (mm *Hg*) vor dem Versuch	während des Versuchs	Zeit *t* (sec.)	Relative Konzentration *s*	Konstante $\varkappa \cdot 10^3$
25	137	7	0	4·63	—
			42	3·9	1·12
			138	2·9	1·05
			227	2·4	1·00
			439	1·8	1·03
			1192	1·18	—
26	7	183	0	1·18	—
			43	2·4	1·23[1]
			100	3·4	0·93
			191	4·3	0·81
			930	5·25	—
27	183	8·5	0	5·25	—
			43	4·4	0·91
			118	3·4	0·98
			283	2·4	0·93
			1180	1·24	—
28	8·5	67	0	1·24	—
			91	2·0	1·12
			245	2·6	1·00
			870	3·08	—
30	169	60	0	5·0	—
			75	4·2	0·92
			186	3·6	0·90
			1187	3·0	—
31	60	185	0	3·0	—
			39	3·8	0·90
			120	4·6	0·89
			638	5·4	—
32	185	7·5	0	5·4	—
			44	4·4	0·98
			103	3·6	0·98
			231	2·8	0·81
			1388	1·2	—

[1]) Konstante zu gross, wahrscheinlich infolge Fehler bei der Anfangszeitbestimmung.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Wasserstoffdruck (mm Hg) vor dem Versuch	während des Versuchs	Zeit t (Sek.)	Relative Konzentration s	Konstante $\varkappa \cdot 10^3$
33	8	760	0	1·2	—
			23	3·4	0·86
			46	5·4	0·90
			—	10·8[1])	—
35	170	47	0	5·1	—
			40	4·4	1·12
			84	3·9	1·10
			179	3·3	1·05
			278	3·0	0·99
			1176	2·6	—

In Tabelle 1 ist ein Auszug der Versuchsergebnisse für Versuchsreihe I mitgeteilt. Die Geschwindigkeit ist keine Materialkonstante, sondern von Drahtsorte und Vorbehandlung (thermische Vorgeschichte) stark abhängig, wie schon aus früheren Untersuchungen bekannt ist. Z. B. war bei einem Draht von allerdings etwas geringerem Durchmesser (0·1 mm) die Reaktionsgeschwindigkeit bei 150° C noch so gross, dass 80 % des Umsatzes bereits in 10 Sekunden erfolgten. Die Reproduzierbarkeit der in Tabelle 1 angegebenen Versuche ist jedoch innerhalb eines Tages durchaus befriedigend. Über die Vorbehandlung sei folgendes bemerkt. Auf eine besondere Reinigung des Palladiumdrahtes wurde verzichtet. Zunächst wurde auf 300° C angeheizt und dann die Temperatur langsam auf 150° C gesenkt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit unbequem klein war, wurde die Temperatur zunächst auf 190° C gesteigert und nach 48 Stunden weiter auf 214° C. Auf dieser Temperatur wurde der Draht wiederum 48 Stunden gehalten, ehe die eigentlichen Hauptversuche erfolgten. Zur Erlangung eindeutiger Ergebnisse scheint die längere Vorbehandlung bei konstanter Temperatur zweckmässig zu sein.

Die Gleichung der monomolekularen Reaktion (1) erwies sich als nicht zutreffend (vgl. unten Tabelle 2). Zur Prüfung des Geschwindig-

[1]) Extrapoliert für 760 mm Wasserstoffgleichgewichtsdruck bei idealer Gültigkeit der Quadratwurzelbeziehung; der tatsächlich gefundene Wert beträgt 11·2. Da in (10) bis (12) die Grösse c_e^2 bzw. s_e^2 im wesentlichen an Stelle des Wasserstoffdruckes eingeführt wurde, erschien es richtiger, den ideal extrapolierten Wert einzuführen. Der Unterschied ist praktisch unerheblich.

keitsgesetzes (10) wurden zunächst die relativen Konzentrationen s und s_e statt c und c_e eingeführt ($\varkappa$ eine neue Konstante):

$$\frac{ds}{dt} = \varkappa \cdot (s_e^2 - s^2). \tag{11}$$

Durch Integration zwischen den Grenzen t_1, t_2 und s_1, s_2 wurde folgende Form erhalten:

$$\varkappa = \frac{1}{2\, s_e \cdot (t_2 - t_1)} \cdot \ln \frac{(s_e + s_2) \cdot (s_e - s_1)}{(s_e + s_1) \cdot (s_e - s_2)}. \tag{12}$$

Für die den Wasserstoffdrucken entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen s_e wurden jeweils die zeitlich letzten Ablesungen der Tabelle 1 genommen.

Die Werte der Konstanten $\varkappa$ (jeweils von Punkt zu Punkt berechnet) sind sowohl im Laufe des einzelnen Versuchs wie auch bei Variation der Anfangsbedingungen genügend konstant, um als Bestätigung für Gleichung (10) gewertet werden zu können.

Eine Konstanz von $\varkappa$ ist im übrigen nur dann zu erwarten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit an den verschiedenen Stellen des 8 cm langen Palladiumdrahtes nicht allzu verschieden ist. Diese Bedingung scheint erfüllt zu sein, obwohl die Geschwindigkeitskonstante an und für sich keine Materialeigenschaft ist, worauf schon oben hingewiesen wurde.

Die Beladungsgeschwindigkeit von wasserstofffreiem Palladium mit Wasserstoff von Atmosphärendruck (also $c = 0$, $p_{H_2} = 1$) entspricht in diesem Falle einem Umsatz von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ gAtom $H/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$.

Nach längerem Probieren gelang es, auch das monomolekulare Zeitgesetz (1) zu erhalten. Nach einer grösseren Zahl von Versuchen unter wechselnden Bedingungen wurde der Palladiumdraht 1 Stunde auf etwa 750° C erhitzt und langsam auf 200° C abgekühlt. Nach mehrtägigem Tempern bei dieser Temperatur wurde die Versuchsreihe II durchgeführt. Der charakteristische Unterschied gegenüber Versuchsreihe I wird am besten durch Mitteilung der Halbwertszeiten belegt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Wasserstoffdruck (Atm.)[1]		Halbwertszeit (sec.)	
vor dem Versuch	während des Versuchs	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II
1	0·20 bis 0·25	69	23; 24
0·20 bis 0·25	0·01 .. 0·02	135; 142	20; 20
0·02 .. 0·01	0·20 .. 0·25	87	25; 26
0·20 .. 0·25	1	—	23; 21

Für Versuchsreihe II stimmen die Halbwertszeiten für verschiedene Anfangs- und Endbedingungen genügend überein, wie das Zeitgesetz der monomolekularen Reaktion fordert. Für Versuchsreihe I sind die Halbwertszeiten durchaus nicht konstant. So zeigen die Entgasungsversuche von 0·20 bis 0·25 auf 0·01 bis 0·02 Atm. eine kleinere Geschwindigkeit (besonders am Ende), d. h. grosse Halbwertszeit, entsprechend dem kleinen Wert $(c_e + c)$; vgl. hierzu die zweite Form von Gleichung (10).

Ausser den als Versuchsreihe I und II gekennzeichneten Versuchen wurden auch solche erhalten, die als Überlagerung beider Zeitgesetze zu deuten sind. Eindeutige Arbeitsvorschriften, um nach Belieben das reine Zeitgesetz (1) oder (10) zu erhalten, können nicht angegeben werden. Der Wechsel im Zeitgesetz ist wie in anderen Fällen auf eine Verschiebung des zahlenmässigen Verhältnisses der massgebenden Konstanten $\left(\frac{k}{\varkappa}\right)$ zurückzuführen. Die Ursache der Veränderlichkeit der Konstanten bleibt unklar (Art der Netzebenen an der Oberfläche[2]), Vergiftungserscheinungen?).

3. Bemerkungen zum System Silber–Sauerstoff.

Als Ergänzung zu vorstehenden Untersuchungen ist noch auf die Messungen von E. W. R. STEACIE und F. M. G. JOHNSTON[3]) über die Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Silberfolie hinzuweisen. Abgesehen von einer Induktionsperiode gilt für den einzelnen Versuch annähernd folgende Gleichung:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot (c_e - c). \tag{13}$$

Die für den Einzelversuch berechneten Konstanten K sind bei verschiedenem Sauerstoffdruck der Quadratwurzel aus letzterem proportional. Das vollständige Zeitgesetz lautet also:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot \sqrt{P_{O_2}} \cdot (c_e - c). \tag{14}$$

Aus dieser Form geht zunächst hervor, dass Diffusion nicht wesentlich zeitbestimmend ist, vielmehr auch in diesem Falle die Reaktion an der Phasengrenze Gas–Silber. Da die Endkonzentration

[1]) Mittlere Werte verschiedener Versuche. [2]) Vgl. G. TAMMANN und J. SCHNEIDER, loc. cit. [3]) E. W. R. STEACIE und F. M. G. JOHNSTON, Pr. Roy. Soc. (A) **112**, 542. 1926.

des Sauerstoffs in Silber der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist, können wir auch schreiben:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot p_{O_2} - k_2 \cdot c \cdot \sqrt{p_{O_2}}. \qquad (15)$$

Das erste Glied der rechten Seite entspricht dem Ansatz in Gleichung (8), d. h. die Reaktion ist monomolekular in bezug auf die Sauerstoffmoleküle in der Gasphase und deren Aufspaltung in Sauerstoffatome bestimmt die Geschwindigkeit der Gasaufnahme.

Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion soll nach (15) proportional $c \cdot \sqrt{p_{O_2}}$ sein. Wenn die Zahl der adsorbierten Sauerstoffatome im Gleichgewicht mit der Gasphase proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes gesetzt wird, kann dieser Befund durch Annahme folgender Reaktion gedeutet werden:

$$O \text{ (gelöst in } Ag) + O \text{ (ads.)} \rightarrow O_2 \text{ (ads.) bzw. } O_2 \text{ (Gas)}. \qquad (16)$$

Für den Vorgang der Sauerstoffauflösung in Silber wäre entsprechend auch die Spaltung der gasförmigen Sauerstoffmoleküle in je ein adsorbiertes und je ein gelöstes Sauerstoffatom anzunehmen. Damit Gleichung (16) tatsächlich den Vorgang beherrscht, ist weiterhin die Annahme einzuführen, dass die Reaktion:

$$O \text{ (ads.)} \rightleftarrows O \text{ (gelöst in } Ag)$$

relativ langsam verläuft.

Im Anfang der Reaktion findet sich eine Induktionsperiode besonders rascher Sauerstoffaufnahme. Diese kann durch Annahme kleiner, besonders aktiver Oberflächenbezirke gedeutet werden, während die Hauptreaktion (etwa 80% für die Versuche zwischen 280° und 390° C) an einer Oberfläche mit wesentlich kleinerer spezifischer Reaktionsgeschwindigkeit vonstatten geht. Inwieweit letzterer Oberflächenanteil tatsächlich in sich gleichartig ist, kann nicht entschieden werden. Angesichts dieser Unsicherheit ist die Erkennung des Charakters der Gegenreaktion sehr erschwert. Es erscheint nicht möglich, sicher zu entscheiden, ob die Geschwindigkeit der Gegenreaktion proportional $c \cdot \sqrt{p_{O_2}}$ ist, wie in Gleichung (15) angenommen, oder proportional mit c^2, wie beim System Palladium—Wasserstoff in Gleichung (8). Die spezielle Deutung in Gleichung (16) kann daher nur mit Vorbehalt erfolgen. Die Formulierung der eigentlichen Reaktion (Gasaufnahme proportional mit p_{O_2}) wird hierdurch aber nicht berührt.

Die für Palladium—Wasserstoff benutzte Methode der Widerstandsmessung kann beim System Silber—Sauerstoff nicht ohne

weiteres benutzt werden, da die geringe Löslichkeit nur sehr kleine Änderungen des Widerstands erwarten lässt. Von einer Neuuntersuchung wurde daher abgesehen.

Entsprechende Versuche am System Tantal—Wasserstoff wurden aufgegeben, da Tantal durch Spuren von Sauerstoff zu leicht oxydiert wird. Über Versuche an den Systemen Eisen—Ammoniak—Wasserstoff und Eisen—Kohlenoxyd—Kohlendioxyd soll später berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. A. Sieverts und Herrn Dr. H. Brüning danke ich für freundliche Beratung.

Jena, Physikal.-chem. Abteilung des Chem. Laboratoriums der Universität.

Bücherschau.

Lehrbuch der Radioaktivität, von Georg v. Hevesy und Fritz Paneth. 2. Aufl. XII und 287 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1931. Preis brosch. M. 22.—, geb. M. 24.—.

Die erste Auflage dieses klaren und vor allem auch die chemische Seite der Radioaktivität behandelnden Lehrbuches erschien 1923 und wurde damals in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen. In der Zwischenzeit sind zwar eine ganze Reihe grundlegender Werke über Radioaktivität teils neu, teils in neuer Auflage herausgekommen, aber die Verfasser betonen mit Recht, dass ein „Lehrbuch, das den Versuch macht, in kurzgefasster Weise das Gesamtgebiet der Radioaktivität, also die chemische ebenso wie die physikalische Seite und auch die Beziehungen zu den Nachbardisziplinen zu behandeln, bisher von keiner anderen Seite geschrieben worden ist".

Die Anlage des Buches ist im wesentlichen unverändert geblieben, jedoch hat es gegenüber der ersten Auflage einige erhebliche Erweiterungen erfahren; der Umfang ist um etwa die Hälfte vermehrt. Vor allem die Besprechung der Konstitution des Atoms im allgemeinen (Kapitel 7), des Atomkerns im besonderen (Kapitel 8) haben eine viel eingehendere Behandlung erfahren als früher. Im ersteren Falle ist vielleicht sogar etwas mehr geschehen, als für ein gedrängtes Lehrbuch der Radioaktivität erforderlich erscheint.

Eine nicht unerhebliche Vermehrung hat auch die angewandte Radiochemie erfahren, die in Kapitel 16 „Das chemische Verhalten äusserst geringer Substanzmengen" und in Kapitel 17 „Die Anwendung der Radioelemente als Indicatoren" in ihren bisherigen Ergebnissen übersichtlich zusammengefasst ist.

Die Anordnung des Stoffes erscheint in der neuen Auflage insofern noch klarer als in der früheren, als die Kapitel über Bau des Atomkerns und die Zertrümmerung der Atomkerne sich unmittelbar an die Atomkonstitution anschliessen, was vorher nicht der Fall war.

Die Verfasser betonen, dass sie den Charakter als Lehrbuch diesmal noch stärker dadurch hervortreten liessen, dass sie auf Literaturnachweise (und Autorennamen) ganz verzichten, weil sich diese ja in den anderen ausführlichen Werken finden. Dieser Standpunkt erscheint dem Referenten etwas allzu radikal. Die Namen Curie, Rutherford und Soddy usw. sind im eigentlichen Text nicht zu finden; man findet sie erst am Schluss des Buches in dem kurzen interessanten historischen Überblick über die Entwicklung des neuen Forschungsgebiets. Für einen mit dem Gegenstand nicht ganz Vertrauten wäre es doch manchmal recht angenehm, wenn ihm durch einen Hinweis, sei es auch nur durch einen Autornamen, das Finden der Originalliteratur erleichtert würde.

An dem grossen Wert des Buches als Lehrbuch ändert dieser kleine Einwand natürlich nichts. Dass die Neuauflage eine Notwendigkeit war, erkennt man daraus, dass die erste Auflage bereits seit einer Reihe von Jahren vergriffen war. Jeder an der so viele Gebiete der Naturwissenschaften berührenden neuen Wissenschaft der Radioaktivität Interessierte wird den Verfassern für ihr Werk dankbar sein.

Otto Hahn.

Die **Probleme der Spezifität in der biochemischen Katalyse,** von F. Gowland Hopkins. 20 Seiten. Humphrey Milford, Oxford University Press 1931. Preis 1 s.

Die Broschüre enthält die Wiedergabe der 33. Robert Boyle-Lecture vor dem Oxford University Junior Scientific Club am 16. Mai 1931. Nach einer Würdigung der Persönlichkeit und der wissenschaftlichen Grosstaten Robert Boyles gibt der bekannte englische Biochemiker einen Überblick über die Aufgaben und Probleme, die seine noch junge Wissenschaft gegenwärtig bewegen. Aus der organischen Chemie, die über die Konstitution der wichtigsten Verbindungen der Organismen Klarheit schafft, und aus der physikalischen Chemie, die über die Eigenart der darin enthaltenen kolloidalen Systeme Untersuchungen anstellt, hat sich als besonderer Zweig der biologischen Wissenschaft die Biochemie entwickelt, die in erster Linie die chemischen und dynamischen Vorgänge in den lebenden Zellen zu erforschen sucht. In dem heterogenen kolloidalen System der Organismen ist das Studium der spezifischen Wirkung der verschiedenen Katalysatoren auf die zugehörigen Substrate innerhalb und ausserhalb der lebenden Zellen eines der wichtigsten. Hier ergibt sich besonders die Schwierigkeit einer Erklärung dafür, dass die einzelne Zelle trotz ihrer unglaublich geringen Grösse unzählige chemische Reaktionen auszulösen vermag und dementsprechend eine ausserordentlich grosse und mannigfaltige Anzahl katalytischer Agentien enthalten muss. Der Verfasser sucht dieses biochemische Hauptproblem im Lichte neuerer Befunde zu betrachten und bespricht dabei eingehender die Enzymwirkungen, die zu den reversiblen Prozessen der Hydrolyse und Kondensation führen, sowie die irreversiblen Oxydations-Reduktionsvorgänge, die die Energie für das physiologische Geschehen liefern. Besonders behandelt wird die eigenartige Spezifität der Dehydrogenasen an der Hand der Arbeiten von Thunberg, Wieland und Quastel, das Atmungsferment von O. Warburg sowie das Cytochromsystem von Keilin. Inwieweit für die spezifischen Fermentwirkungen besondere Oberflächenkräfte massgebend sind, bedarf noch genauerer Untersuchungen des Biochemikers, die sich nicht allein mit Teilprozessen der Zelle begnügen dürfen, sondern mehr noch als bisher die Gesamtheit des lebenden Organismus berücksichtigen müssen. *F. Ehrlich.*

Eingegangene Bücher.

Acree, S. F. und Murray, C. N., The use of saturated Ammonium chloride in the elimination of contact potentials. Research paper Nr. 369. 9 Seiten. (Government Printing Office, Washington 1931.) 5 Cents.

Annual report of director of the bureau of Standards. For the fiscal year ended june 30, 1931. U. S. Department of commerce. Miscellaneous publication Nr. 131. 50 Seiten. (Government Printing Office, Washington 1931.) 15 Cents.

Berthoud, A., Matière et Atomes. 2. Aufl. 324 Seiten. (Gaston Doin & Co., Paris 1932.) Fr. 26.—.

Blum, W., Barrows, W. P. and Brenner, A., The porosity of electroplated chromium coatings. Research paper Nr. 368. 14 Seiten. (Government Printing Office, Washington 1931.) 10 Cents.

Britton, H. T. S., Hydrogen Ions. 589 Seiten. (Chapman & Hall, London 1932.) 25 s.

Chemikerkalender 1932. Herausgegeben von Prof. Dr. I. KOPPEL. 3 Teile. Kalendarium, 105, 692, 634 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) M. 20.—.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. NORD und R. WEIDENHAGEN. Bd. I. 377 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932.) Brosch. M. 27.—, geb. M. 29.—.

FRANK, PHILIPP, Das Kausalgesetz und seine Grenzen. 308 Seiten. (Julius Springer, Wien 1932.) Brosch. M. 18.60.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 7: Brom. 342 Seiten. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) M. 56.—, Subskriptionspreis M. 49.—.

GODBERT, A. L. und WHEELER, R. V., The combustion of coal dust. Safety in Mines Research Board. Paper Nr. 73. 21 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1932.) 9 d net.

GURWICH, A., Die mitogenetische Strahlung. (Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. Bd. XXV.) 384 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) Brosch. M. 32.—, geb. M. 33.80.

HOUGEN, O. A. und WATSON, K. M., Industrial chemical Calculations. 502 Seiten. (Chapman & Hall, London 1931.) 28 s.

KASSEL, L. S., The Kinetics of Homogeneous gas reactions. 330 Seiten. (Chemical Catalogue Co., New York 1932.) $ 6.50.

Outfits for Absorption Spectrophotometry. In the visible and ultra-violet regions. 38 Seiten. (Adam Hilger, London 1931.)

ROESER, W. F., The passage of gas through the walls of pyrometer protection tubes at high temperatures. Research paper Nr. 354. 9 Seiten. (Government Printing Office, Washington 1931.) 5 Cents.

SCHMIDT, WILLY, Kolloidreaktionen der Rückenmarksflüssigkeit. (Technik, Klinik und Theorie.) 181 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.) Brosch. M. 12.50, geb. M. 13.50.

Ums tägliche Brot. (Forschung tut Not. Heft 3: Land- und Forstwirtschaft.) 32 Seiten. (V. D. I. Verlag G. m. b. H., Berlin 1931.)

YOUNG, SYDNEY, Theorie und Praxis der Destillation. Gekürzte deutsche und mit Anmerkungen versehene Ausgabe von Dr. WALTER PRAHL. 363 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) Geb. M. 26.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 159.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.